

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

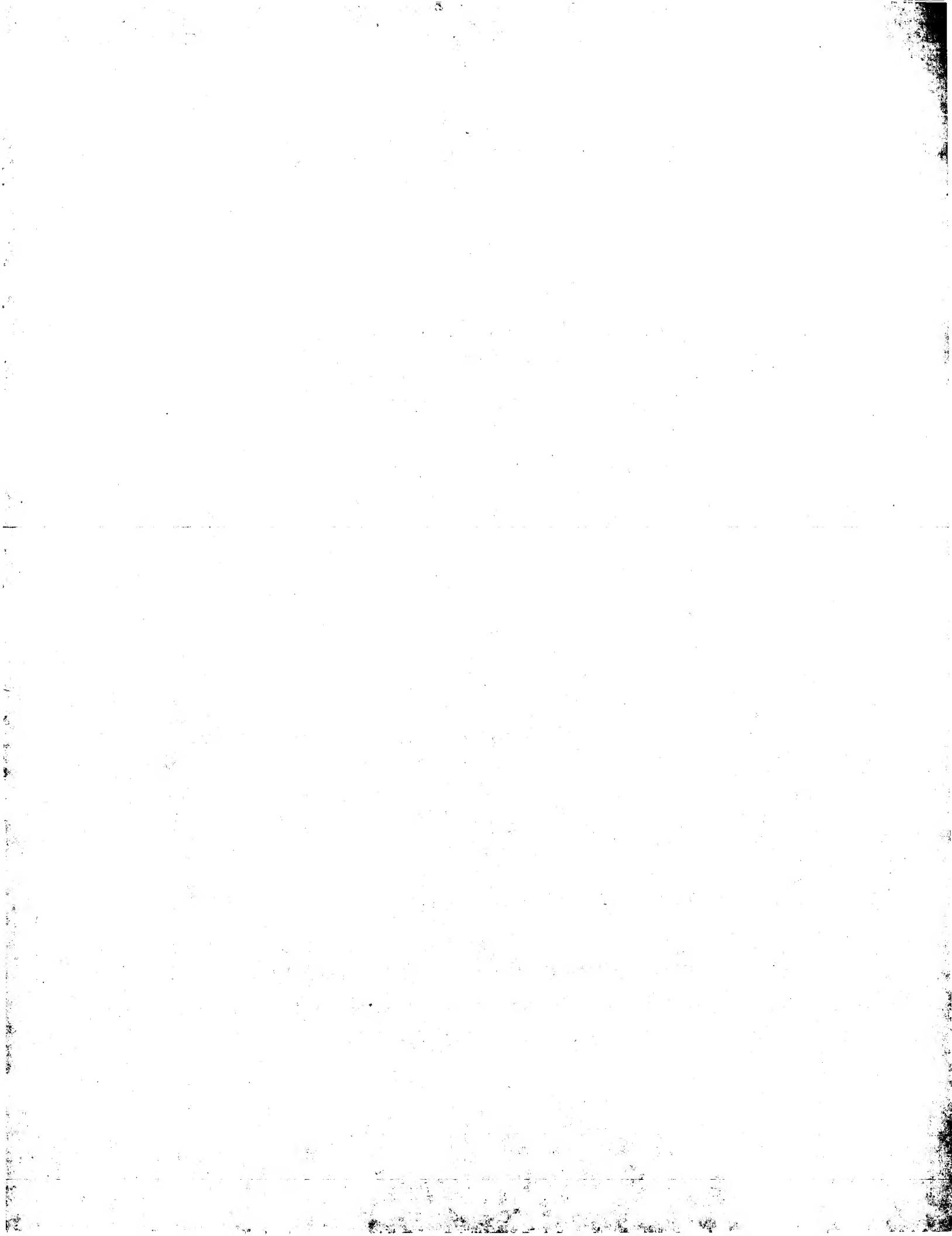
Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**



(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION  
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété  
Intellectuelle  
Bureau international



(43) Date de la publication internationale  
19 septembre 2002 (19.09.2002)

PCT

(10) Numéro de publication internationale  
**WO 02/072674 A1**

(51) Classification internationale des brevets<sup>7</sup> : C08J 3/205, C01B 33/40, C08J 7/04

(74) Mandataire : PIGASSE, Daniel; Pechiney, 217, cours Lafayette, F-69451 Lyon Cedex 06 (FR).

(21) Numéro de la demande internationale :  
PCT/FR02/00866

(81) États désignés (national) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(22) Date de dépôt international : 12 mars 2002 (12.03.2002)

(84) États désignés (régional) : brevet ARIPO (GII, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), brevet eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(25) Langue de dépôt : français

Publiée :

- avec rapport de recherche internationale
- avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si des modifications sont reçues

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :  
01 03397 13 mars 2001 (13.03.2001) US

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) :  
PECHINEY EMBALLAGE FLEXIBLE EUROPE  
[FR/FR]; 1, rue de l'Union, F-92843 Rueil-Malmaison Cedex (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : BUR-  
GENTZLE, Denise [FR/FR]; 1, Allée Athéna, F-69100  
Villeurbanne (FR). TOURNIER, Sandrine [FR/FR]; 50,  
rue Jean Pain, F-38600 Fontaines (FR). JUPIN, Alain  
[FR/FR]; 19, rue des Rondes, F-51800 Sainte Mene-  
hould (FR). FILLON, Bertrand [FR/FR]; 42, allée des  
Noisettes, F-38340 Voreppe (FR).

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abrévia-  
tions, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et  
abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de  
la Gazette du PCT.

(54) Title: METHOD FOR THE PREPARATION OF A NANOCOMPOSITE FLUID DISPERSION FOR COATING

(54) Titre : PROCÉDÉ DE PRÉPARATION D'UNE DISPERSION FLUIDE NANOCOMPOSITE POUR ENDUCTION

(57) Abstract: The method for the production of a nanocomposite dispersion comprising a solvent, a resin and a nanoparticulate mineral charge consists of the following steps: a) the mineral charge is dispersed in the solvent, generally at a shear speed of  $\gamma < \gamma_{MAX}$ , in order to obtain a nanoparticulate dispersion of exfoliated lamellae, said mineral charge having been previously selected according to the solvent, in order to obtain a fluid nanoparticulate dispersion comprising exfoliated lamellae having a high average form factor, b) said resin is then incorporated into the nanoparticulate dispersion in order to form the nanocomposite dispersion. The nanoparticulate dispersion is then applied to a support, generally by means of coating.

(57) Abrégé : Le procédé de fabrication d'une dispersion nanocomposite comprenant un solvant, une résine et une charge minérale nanoparticulaire, comprend les étapes suivantes: a) on disperse, typiquement sous une vitesse de cisaillement  $\gamma < \gamma_{MAX}$  ladite charge minérale dans ledit solvant de manière à obtenir une dispersion nanoparticulaire de feuillets exfoliés, ladite charge minérale ayant été préalablement sélectionnée en fonction dudit solvant, de manière à obtenir une dispersion nanoparticulaire fluide comprenant des feuillets exfoliés de facteur de forme moyen élevé, b) on incorpore ensuite à ladite dispersion nanoparticulaire ladite résine, de manière à former ladite dispersion nanocomposite. Ladite dispersion nanoparticulaire est ensuite appliquée, typiquement par enduction, sur un support.

WO 02/072674 A1

## PROCEDE DE PREPARATION D'UNE DISPERSION FLUIDE NANOCOMPOSITE POUR ENDUCTION

## 5 DOMAINE DE L'INVENTION

L'invention concerne le domaine de l'enduction, c'est-à-dire la formation d'une couche mince sur un support, à partir d'une dispersion fluide, et en vue de conférer audit support des propriétés particulières.

10 L'invention concerne plus particulièrement les dispersions fluides, et les enductions correspondantes, comprenant une charge minérale nanocomposite.

L'invention concerne aussi le domaine de l'emballage, celui de l'emballage flexible, rigide ou semi-rigide en matière plastique, et notamment le conditionnement de produits sensibles à l'oxygène.

15

## ETAT DE LA TECHNIQUE

On connaît des argiles nanoparticulaires traitées par des agents d'intercalation afin d'obtenir des compositions à feuillets espacés, comme décrit par exemple dans les brevets US 5,952,095, 5,880,197, 5,877,248, 5,866,645, 5,578,672 et 5,552,469, ainsi 20 que dans la demande internationale WO99/32403.

On connaît déjà des matériaux nanocomposites à matrice typiquement polymérique et à renfort à base de nano-particules formées par exfoliation d'argile, argile traité ou non-traité par des agents d'intercalation.

Ainsi, les brevets US 5,972,448, 5,876,812 et les demandes internationales 25 WO99/02593, WO98/29499 et WO98/01346 décrivent des nanocomposites, ou des récipients en nanocomposite, à base de PET, présentant des propriétés améliorées de barrière et de résistance à la chaleur, les propriétés de barrière augmentant avec le facteur de forme des nano-particules.

De même, le brevet US 5,910,523 décrit des nanocomposites à base de polyoléfine dans 30 lequel les nanocomposites ont été traités par un agent de couplage à base d'un silane.

De même, la demande internationale WO99/07790 décrit des nanocomposites à base d'une matrice polymérique et d'un copolymère block ou greffé.

De même, le brevet US 5,844,032 décrit des nanocomposites à base d'EVOH.

De même, la demande internationale WO98/53000 décrit des nanocomposites à base 5 d'une matrice comprenant une résine thermoplastique et un élastomère.

De même, la demande internationale WO98/10012 décrit des nanocomposites à base de résines stables à haute température.

De même, le brevet US 5,883,173 décrit la fabrication d'une émulsion de latex 10 nanocomposite comprenant, outre une argile nanocomposite, un tensio-actif consistant typiquement en un sel d'ammonium quaternaire, un polymère formé par polymérisation d'un monomère, ladite polymérisation ayant lieu après avoir imprégné l'argile avec ledit monomère.

De même, le brevet GB 1 469 710 divulgue l'hectorite sous forme de sol stable comme 15 charge nanoparticulaire. Le document WO 00/40404 divulgue des enductions sur films de compositions nanoparticulaires à base d'EAA de manière à obtenir un effet de barrière. Le document EP 518 647 divulgue des enductions sur films de compositions à base de vermiculite et d'EVA de manière à obtenir un effet de barrière. Le document WO 00 49072 divulgue des récipients pour aliments ou boissons en matière plastique (bouteille PET) revêtus d'une enduction à base de montmorillonite dispersée et de résine 20 CYMEL ®, de manière à obtenir un effet de barrière ou une résistance à la rayure.

## PROBLEMES POSES

Les problèmes posés par l'état de la technique sont de plusieurs ordres :

25 - d'une part, l'enseignement de l'état de la technique concerne dans de nombreux cas des matériaux composites, typiquement formés par extrusion, et qui, notamment de ce fait, ne peuvent pas satisfaire un certain nombre de besoins qui se rencontrent par ailleurs dans de nombreux domaines de l'emballage,

30 - d'autre part, bien que les nanocomposites soient déjà connus pour améliorer les performances de la matrice polymérique dans de nombreux domaines, notamment pour améliorer ses caractéristiques mécaniques, ses propriétés de barrière aux gaz, ou encore

sa stabilité thermique, il y a un besoin constant d'augmenter les performances intrinsèques des nanocomposites, ou encore éventuellement de réduire leur coût à performance constante,

5 - enfin, l'homme du métier de l'emballage qui souhaite bénéficier des propriétés favorables des nanocomposites ne trouve pas dans l'enseignement de la technique le procédé simple, économique et polyvalent qu'il recherche pour l'adapter à la grande variété des emballages et des situations qu'il rencontre dans la pratique.

L'invention vise à résoudre simultanément ces trois types de problèmes.

10

## DESCRIPTION DE L'INVENTION

15 L'invention décrit un procédé de fabrication d'une dispersion nanocomposite, comprenant un solvant, une résine dispersable ou soluble dans ledit solvant et une charge minérale nanoparticulaire à base d'un phyllosilicate à l'état exfolié, dispersion nanocomposite destinée à être appliquée sur un support pour former, typiquement par enduction et après élimination dudit solvant, une couche nanocomposite comprenant ladite résine servant de matrice filmogène pour ladite charge minérale à l'état exfolié.

Dans ce procédé :

20 a) on disperse, typiquement sous une vitesse de cisaillement  $\gamma < \gamma_{MAX}$  obtenu à l'aide d'un moyen d'exfoliation, ladite charge minérale dans ledit solvant à une concentration  $C1 < C1_{MAX}$ , typiquement comprise entre 1 et 10% en poids, et avec une viscosité  $\eta < \eta_{MAX}$ , pendant un temps  $T1$  nécessaire pour exfolier au moins 50 % en poids de ladite charge minérale, de manière à obtenir une dispersion nanoparticulaire de feuillets 25 exfoliés, ladite charge minérale ayant été préalablement sélectionnée en fonction dudit solvant, la vitesse de cisaillement maximum  $\gamma_{MAX}$ , la concentration maximum  $C1_{MAX}$ , et, en conséquence la viscosité maximum  $\eta_{MAX}$ , ayant été préalablement déterminés de manière à obtenir, de préférence avec une productivité élevée, une dispersion nanoparticulaire fluide comprenant des feuillets exfoliés de facteur de forme moyen 30  $L/E_C$  élevé et proche du facteur de forme  $L_0/E_C$  des feuillets de la charge minérale.

initiale,  $L_0$  et  $L$  étant la plus grande dimension des feuillets, respectivement dans la charge minérale initiale et dans la charge minérale exfoliée, et  $E_C$  leur épaisseur.

b) à l'aide éventuellement d'un moyen de dispersion, on incorpore ensuite à ladite dispersion nanoparticulaire ladite résine, à une concentration  $C_2$  comprise entre 10 et 5 60% en poids par rapport à ladite dispersion nanocomposite, pendant un temps  $T_2$  nécessaire pour qu'au moins 95% en poids de ladite résine soit dispersée, avec une taille particulaire inférieure à l'épaisseur de ladite couche nanocomposite, soit typiquement inférieure à  $5\mu\text{m}$ , de manière à former ladite dispersion nanocomposite, et de manière à avoir  $C_2/C'_1$  compris entre 1 et 60,  $C'_1$  étant la concentration pondérale de ladite charge minérale dans ladite dispersion nanocomposite,

Ainsi, ce procédé comprend donc une étape a) de formation d'une dispersion nanoparticulaire intermédiaire, et une étape b) de formation de ladite dispersion nanocomposite proprement dite qui comprend ladite résine.

15

Cependant, selon l'étape a) de l'invention, et préalablement à sa mise en œuvre :

1 - on sélectionne une charge minérale nanoparticulaire CM, typiquement une charge minérale du commerce, adapté au solvant S de ladite dispersion nanocomposite. En pratique, le solvant S sera le plus souvent lui-même choisi en fonction de la nature de ladite résine R, cette dernière variant selon le type d'application et les propriétés souhaitées pour ladite couche nanocomposite et qui ont été mises en évidence avec les travaux de la demanderesse. Le solvant S pourra être un mélange de solvants miscibles entre eux, dans la mesure où la formulation de résines fait le plus souvent appel à des mélanges de solvants.

25 Conformément aux buts de l'invention, et comme cela apparaîtra dans ce qui suit, l'invention vise notamment à modifier des enductions ou des vernis, typiquement des vernis standards, pour obtenir ces mêmes vernis chargés en nanoparticules exfoliées. L'invention peut donc concerner de nombreuses applications, et potentiellement l'ensemble du domaine de l'enduction traditionnelle à partir de compositions fluides

30 standard, notamment dans le domaine de l'emballage, étant donnée la diversité des effets techniques apportés par la présence d'une charge nanoparticulaire exfoliée, certains de

ces effets étant déjà bien connus dans l'état de la technique mais à un degré moindre, d'autres ayant été mis en évidence par les travaux de la demanderesse, comme cela apparaîtra dans ce qui suit.

Pour autant, l'invention n'est pas limitée au seul domaine de l'emballage dans la mesure 5 où elle peut s'appliquer à la surface de tout objet susceptible d'être enduit, en vue de lui conférer une des propriété obtenues avec les enductions selon la présente invention.

Compte tenu de la grande variété de charges minérales à base de phyllosilicate disponibles dans le commerce, il est en pratique toujours possible, sinon de disposer de 10 la charge idéale, du moins de pouvoir sélectionner une charge minérale convenant pour un solvant donné en vue d'une application donnée.

Pour cette sélection d'un couple "Solvant - Charge Minérale" ou "S-CM" en abrégé, la demanderesse a défini des conditions dites "standard" pour voir si ladite charge est à 15 même de s'exfolier dans ledit solvant dans les conditions de la présente invention, à savoir, d'une part dans un délai raisonnable pour un processus industriel, c'est-à-dire en moins de 24 heures, typiquement en quelques heures, et de préférence en moins d'une heure, et d'autre part, sans une trop grande diminution du facteur de forme initial de ladite charge minérale, c'est-à-dire en obtenant pour la charge minérale exfoliée un 20 facteur de forme  $L/E_C$  au moins égal à  $0,5 \cdot L_0/E_C$ , l'épaisseur  $E_C$  de chaque feuillet exfolié étant en fait une constante puisqu'il s'agit de l'épaisseur du feuillet élémentaire lui-même, typiquement de l'ordre de 1 nm.

Pour savoir si un solvant S et une charge minérale CM donnés peuvent former un couple 25 S-CM possible selon l'invention, la demanderesse a mis au point le test suivant : on introduit 4 grammes de ladite charge minérale dans  $150 \text{ cm}^3$  dudit solvant et l'ensemble est maintenu pendant 15 min sous une vitesse de cisaillement standard  $\gamma_{ST}$  d'environ  $8000 \text{ s}^{-1}$  obtenu avec un disperseur Turrax ® modèle T25 de laboratoire équipé de la tête 25F et tournant à environ 8000 t/min, la tête comprenant un rotor intérieur de 9 mm de rayon  $R_i$  et un stator extérieure de 9,5 mm de rayon  $R_e$ . Puis, on sépare la charge minérale et, à partir des diagrammes de RX de la charge minérale initiale et finale, on

détermine les distances interlamellaires initiale, ou  $DI_I$  en abrégé, et finale, ou  $DI_F$  en abrégé, comme illustré sur les figures 3a et 3b.

La vitesse de cisaillement  $\gamma$  du disperseur a été évalué par la formule de Couette :  $\gamma = VL \cdot Ri / (Re^2 - Ri^2)$ ,  $Re$  et  $Ri$  correspondant aux rayons extérieur et intérieur mentionnés précédemment, et  $VL$  désigne la vitesse linéaire périphérique qui est égale à  $2\pi \cdot Ri \cdot \Omega$ ,  $\Omega$  désignant la vitesse de rotation en tours /s.

Avec la tête 25F du Turrax ® modèle T25 utilisé, c'est-à-dire avec  $Re$  égal à 9,5 mm,  $Ri$  égal à 9 mm, et donc avec un écartement "e" entre partie fixe et mobile égal à 0,5 mm, la vitesse linéaire  $VL$  vaut 7,54 m/s et la vitesse de cisaillement  $\gamma$  vaut  $7360 \text{ s}^{-1}$  pour une vitesse de rotation  $\Omega$  égale à 8000 t/min.

On aurait pu éventuellement utiliser le gradient de vitesse  $VL/e$  pour caractériser l'action du moyen d'exfoliation. Dans le cas présent, toutes choses étant égales par ailleurs, le gradient de vitesse  $VL/e$  vaut  $15080 \text{ s}^{-1}$ .

Si  $DI_F/DI_I$  est supérieur à 2, le couple S-CM est un couple possible pour mettre en œuvre le procédé de l'invention.

En général, on effectue une première sélection de couples S-CM par cette méthode relativement rapide, méthode qui traduit la possibilité de gonflement de la charge minérale dans le solvant, ce qui est une condition sans doute nécessaire - mais non suffisante - pour obtenir l'exfoliation des feuillets selon l'invention.

On effectue ensuite une seconde sélection, plus sévère, en complétant les examens précédents comme indiqué ci-après, pour évaluer la possibilité d'obtenir, dans un temps raisonnable, une exfoliation complète de la charge minérale conduisant en outre à des feuillets de facteur de forme  $L/E_C$  élevé.

Le couple S-CM peut être retenu si la charge minérale CM s'est exfoliée sinon en totalité, du moins en grande majorité. Comme cela est connu, on utilise la microscopie électronique par transmission (ou TEM selon l'acronyme en langue anglaise utilisé couramment), pour savoir si ou dans quelle mesure une charge minérale est exfoliée. En effet, les spectres de rayons X permettent de suivre le gonflement de la charge minérale jusqu'à un écartement de ses feuillets d'environ 8 nm, mais non jusqu'à exfoliation complète, ce qui implique un écartement moyen d'au moins 10 nm, soit plus de 5 fois

l'écartement initial entre feuillets, puis éventuellement la disparition de l'ordre et du parallélisme entre feuillets, les feuillets pouvant être alors orientés de manière aléatoire dans la dispersion, du moins si le facteur de forme des feuillets exfoliés n'est pas trop élevé.

5 Les figures 3a à 3c représentent respectivement, de manière schématique, des feuillets Mo d'une charge minérale CM initiale, des feuillets qui s'écartent tout en restant ordonnés, et des feuillets M exfoliés. Un couple S-CM ne sera retenu que s'il conduit à une dispersion nanoparticulaire typiquement analogue à celle représentée schématiquement sur la figure 3c, ou encore sur les figures 7a et 7b.

10

2 – on détermine également, suite aux travaux de la demanderesse, les limites des conditions expérimentales de l'étape a) de formation de ladite dispersion nanoparticulaire :

Pour cela, on détermine d'abord la vitesse de cisaillement maximum  $\gamma_{MAX}$  en utilisant le 15 même dispositif que celui ayant servi à sélectionner le couple S-CM, en évaluant, par TEM, le facteur de forme  $L/E_C$  des feuillets M exfoliés et en le comparant au facteur de forme  $L_0/E_C$  des feuillets M de départ. Pour cela, on applique, pendant 30 min, différentes vitesses de cisaillement (en faisant varier  $\Omega$  jusqu'à 24000 t/min) et on détermine ainsi la vitesse de cisaillement maximum  $\gamma_{MAX}$  comme étant celle au-delà de 20 laquelle le facteur de forme  $L/E_C$  chuterait trop en devenant typiquement inférieur à 0,5. $L_0/E_C$ .

On détermine ensuite la concentration maximum  $C1_{MAX}$  en charge minérale dans ledit solvant, au-dessus de laquelle ladite dispersion nanoparticulaire serait trop visqueuse ou formerait un gel, ce qui la rendrait impropre à la fois à sa manipulation par manque de 25 fluidité, et à son utilisation ultérieure dans l'étape b) du procédé.

Pour cela, on opère pendant 30 min avec une vitesse de cisaillement égale à 0,8.  $\gamma_{MAX}$  et en augmentant la concentration  $C1$  jusqu'à apparition d'un gel.

Généralement, un moyen d'exfoliation typique peut comprendre une pièce mobile 30 tournant à l'intérieur d'une pièce fixe au sein de ladite dispersion nanoparticulaire, ces pièces étant espacées de la distance "e" entre partie fixe et partie mobile, ce qui entraîne

le passage d'un flux de dispersion nanoparticulaire entre ces pièces fixe et mobile, ledit flux étant soumis à une action de cisaillement caractérisée, comme vu précédemment, par une vitesse de cisaillement  $\gamma$ , ou éventuellement par un gradient de vitesse. Cependant, l'invention ne se limite pas à l'utilisation de ce type de dispositif à rotor et 5 stator. En effet, il existe d'autres dispositifs, connus en eux-mêmes dans le domaine des peintures et des encres pour disperser des charges minérales dans des vernis ou des liants fluides, qui sont utilisables selon l'invention et qui conduisent à des résultats équivalents, mais pour lesquels la quantification du cisaillement est moins simple que dans le cas du modèle de Couette avec rotation d'une partie mobile par rapport à une 10 partie fixe. Dans le cas d'une utilisation d'un de ces dispositifs, de simples essais permettent de définir des conditions opératoires équivalentes en termes de cisaillement et de résultats.

15 Comme cela a été observé, le niveau de cisaillement global auquel sera soumise ladite dispersion nanoparticulaire va dépendre de la vitesse de cisaillement  $\gamma$ , de la durée du séjour moyen  $\tau$  de ladite dispersion dans ledit moyen d'exfoliation, temps de séjour qui est lui-même proportionnel au flux et à la durée de cisaillement.

20 En première approximation, il semblerait que, pour un couple S-CM donné apte à conduire à une exfoliation de la charge minérale, la vitesse d'exfoliation varie avec la vitesse de cisaillement  $\gamma$  (ou avec le gradient de vitesse), avec le flux, et aussi avec la viscosité  $\eta$  de la dispersion nanoparticulaire.

Comme illustré sur la figure 11, la viscosité des dispersions nanoparticulaires diminue quand la vitesse de cisaillement augmente.

25 Selon l'invention, la durée  $T_1$  de l'étape a) d'exfoliation va donc pouvoir varier considérablement en fonction notamment de la vitesse de cisaillement  $\gamma$  choisie.

Dans les essais de laboratoire réalisés en utilisant comme moyen d'exfoliation un Ultra-Turrax ®, une durée  $T_1$  de cisaillement typique est de 15 min avec une vitesse de cisaillement  $\gamma$  d'environ  $8000 \text{ s}^{-1}$ .

30 Mais, à titre indicatif, la durée  $T_1$  peut aller de quelques heures avec une vitesse de cisaillement de l'ordre de  $1000 \text{ s}^{-1}$  à quelques dizaines d'heures avec une vitesse de cisaillement de l'ordre de  $100 \text{ s}^{-1}$  ou moins.

Ainsi, on pourrait déterminer éventuellement une vitesse de cisaillement minimum  $\gamma_{MIN}$  en deçà duquel la vitesse d'exfoliation serait trop faible pour un procédé industriel donné.

La durée T1 de l'étape a) d'exfoliation peut comprendre aussi une première phase sans 5 cisaillement, suivi d'une seconde avec cisaillement.

En fonction de son environnement, des équipements dont il dispose, ou de ses contraintes de productivité, l'homme du métier peut donc choisir les conditions d'exfoliation qui lui conviennent le mieux, sans pour autant sacrifier le facteur de forme L/E<sub>C</sub> des feuillets exfoliés dans la dispersion nanoparticulaire formée à l'étape a) du 10 procédé.

Compte tenu notamment des concentrations C1 en charge minérale utilisés dans le procédé selon l'invention, la viscosité de la dispersion nanoparticulaire se trouve comprise dans une plage de viscosité  $\eta$  allant typiquement de 0,05 Pa.s à environ 10 15 Pa.s, en fonction des couples S-CM retenus selon l'invention, valeurs de viscosité mesurées sous une vitesse de cisaillement de 100 s<sup>-1</sup>, et de préférence dans une plage de viscosité allant de 0,1 Pa.s à 1 Pa.s. Pour ces couples S-CM, la viscosité maximum  $\eta_{MAX}$  a été prise égale à celle du gel formé lorsque la concentration C1 devient égale à C1<sub>MAX</sub>.

20 A partir d'un couple S-CM adapté, et en respectant cette combinaison de conditions portant sur le cisaillement  $\gamma$ , la concentration C1 et la viscosité  $\eta$ , le procédé selon l'invention permet de transformer une charge minérale en une dispersion nanoparticulaire constituée de feuillets exfoliés M, avec une vitesse d'exfoliation 25 suffisante pour avoir un procédé industriel, et sans pour autant trop diminuer le facteur de forme L/E<sub>C</sub> des feuillets exfoliés M.

En ce qui concerne l'étape b) selon l'invention, elle concerne la fabrication de la dispersion nanocomposite D par incorporation de la résine R à la dispersion 30 nanoparticulaire C obtenue à l'étape a).

La concentration C2 en résine R va dépendre de sa nature, des propriétés finales recherchées et éventuellement de la viscosité ou du comportement rhéologique de ladite dispersion nanocomposite compte tenu de la technique d'enduction du support P, mais le rapport C2/C'1 sera généralement compris entre 1 et 60, et le plus souvent compris entre 5 5 et 20, C'1 étant la concentration pondérale de ladite charge minérale dans ladite dispersion nanocomposite,

Selon l'invention, cette étape b) peut avoir éventuellement lieu au-dessus de la température de transition vitreuse, classiquement appelée "Tg", de la résine R, 10 notamment dans le cas où ladite résine est une dispersion en milieu solvant et non une solution. Cette température Tg est déterminé par des moyens connus, notamment à partir de la courbe de tangente  $\delta$  en fonction de la température, comme illustré sur la figure 6. Par ailleurs, comme illustré aussi sur la figure 6, et dans le cas où ladite résine est une résine vinylique dispersée dans l'eau, la demanderesse a observé que la Tg de la résine 15 dans la dispersion finale pouvait être différent de celui de la résine de départ, et notamment être augmenté. Selon un hypothèse avancée par la demanderesse, les feuillets exfoliés pourraient diminuer la mobilité des chaînes macromoléculaires de ladite résine, et ainsi augmenter sa Tg.

Dans l'étape b), l'incorporation de la résine se fait sous simple agitation pouvant 20 correspondre à une vitesse de cisaillement  $\gamma$  relativement faible allant typiquement de 100 à 400  $s^{-1}$ . Il importe de noter combien les conditions de cisaillement sont différentes dans l'étape a) et dans l'étape b), de manière notamment à ne pas diminuer le facteur de forme des feuillets exfoliés durant cette étape.

La durée T2 de cette étape b) est le temps de dispersion de la résine R dans la dispersion 25 nanoparticulaire C, temps qui est typiquement compris entre 1 et 4 heures. Cependant, à la fin de l'étape b), on peut employer, pendant un temps relativement bref de l'ordre de quelques minutes, des moyens de dispersion complémentaires en utilisant par exemple un disperseur à ultrasons, de manière à obtenir une dispersion nanocomposite D exempte d'agglomérats, notamment d'agglomérats de résine, qui auraient une taille 30 supérieure à l'épaisseur de l'enduction E finale.

Comme cela apparaîtra notamment dans les exemples de réalisation, l'invention permet d'obtenir des enductions ou couches nanocomposites sur tous types de supports qui présentent des propriétés remarquables tant sur le plan quantitatif par le niveau atteint, notamment dans le cas de propriétés déjà connues, que sur le plan qualitatif par la nature 5 des ces propriétés dans le cas de propriétés nouvelles.

Ainsi, l'invention permet de diminuer considérablement la perméabilité de couches nanocomposites, notamment quand ladite résine est de l'EVOH. Selon l'invention, il est possible, à épaisseur de couche constante, de diviser par n, avec n égal à 5, voire à 10, la perméabilité P de la couche de polymère à base d'EVOH, prise comme valeur de 10 référence.

De même, les exemples de réalisation montreront également :

- la possibilité d'augmenter considérablement la dureté d'une enduction, en passant d'une dureté crayon de "B" à "4H", voire "5H", ce qui constitue un écart considérable,
- la possibilité d'obtenir des propriétés antistatiques pour des films en matière 15 thermoplastique, ce qui est du plus haut intérêt dans les procédés industriels, compte tenu des inconvénients connus d'une accumulation d'électricité statique.
- la possibilité d'augmenter la tenue en température ou stabilité thermique des films, ce qui présente un grand intérêt en soi et surtout dans le cas où un thermoscellage est nécessaire,
- 20 - la possibilité de diminuer la porosité des feuilles d'aluminium de faible épaisseur, et la possibilité de diminuer la corrosion de l'aluminium.
- et enfin la possibilité de contrôler la rugosité de surface et donc le coefficient de glissement.

25 Ainsi, l'invention a permis à la fois :

- d'élargir considérablement de champ d'application des nanocomposites, dans la mesure où l'invention constitue une technique de traitement d'un support "en surface" et non "en volume", où elle constitue un procédé d'emploi général, et où elle permet donc de revêtir potentiellement tout support, quel qu'il soit, en vue de lui conférer des propriétés 30 particulières, comme indiqué ci-dessus,

- également d'élargir considérablement de champ d'application des nanocomposites grâce aux nouveaux effets et nouvelles propriétés obtenues avec les enductions selon l'invention,

- enfin, de porter à un très haut niveau, supérieur à ce qui était connu, les effets bénéfiques des nanocomposites déjà connus par ailleurs, que ce soit, par exemple, en matière de perméabilité aux gaz ou de dureté de surface,

Par ailleurs, il importe de noter la simplicité et la facilité de mise en œuvre du procédé selon l'invention, ce qui le rend particulièrement économique.

10 Les raisons pour lesquelles le procédé selon l'invention est aussi avantageux et conduit à des performances aussi remarquables ne sont pas clairement établies.

Cependant la demanderesse a émis plusieurs hypothèses à ce sujet :

- d'une part, il est possible que le fait de pratiquer l'exfoliation de la charge minérale en l'absence de toute résine ou matière polymérique, et donc dans un milieu de faible viscosité relative soit finalement très avantageux, contrairement à ce que semble suggérer l'enseignement de l'état de la technique.

- d'autre part, le facteur de forme final  $L/E_C$ , relativement élevé, des feuillets exfoliés  $M$ , obtenu grâce au soin apporté au niveau de cisaillement et à la viscosité durant l'exfoliation, pourrait expliquer aussi les performances finales.

20 Il est possible que les résultats obtenus soient à relier à la combinaison de ces deux moyens. Comme illustré sur la figure 2, les conditions de viscosité selon l'invention (domaine noté I sur la figure 2) sont fort éloignées de celles habituellement rencontrées dans l'état de la technique (domaine noté EdT sur la figure 2).

25 La comparaison des figures 7a-7b et 8a-8b relatives respectivement à l'invention et à l'état de la technique va dans le même sens et illustre la possibilité selon l'invention d'avoir des feuillets simultanément exfoliés, de facteur de forme  $L/E_C$  élevé et cependant orientés, contrairement à ce qu'on peut observer sur la figure 8a-8b.

Par ailleurs, ayant étudié le comportement rhéologique des dispersions nanoparticulaires, elle a observé une forte diminution de la viscosité en fonction du cisaillement. Elle a donc émis l'hypothèse que le fait d'effectuer l'étape d'exfoliation

sous cisaillement, mais avec  $\gamma < \gamma_{MAX}$ , et donc dans des conditions conduisant à une grande fluidité du milieu, sans pour autant briser significativement les feuillets exfoliés, pouvait éventuellement contribuer à expliquer les propriétés finales obtenues.

5 Il est également permis de supposer que l'orientation finale des feuillets sur le support peut être en relation avec le fait que la dispersion D est fluide lorsqu'elle est appliquée sur le support P, et avec le fait qu'elle soit appliquée par enduction, typiquement au rouleau, ce qui peut créer localement un écoulement de la dispersion pouvant orienter automatiquement les feuillets parallèlement à la surface du support P, compte tenu  
10 également de la fluidité de ladite dispersion nanocomposite D au moment de son application par enduction.

En effet, suite aux études de rhéologie qu'elle a effectuées, la demanderesse a observé que les dispersions nanocomposite D comprenant des charges minérales exfoliées en feuillets M se fluidifiaient considérablement sous cisaillement, comme cela apparaît sur  
15 la figure 11, au point que leur viscosité tendait à rejoindre, sinon celle du solvant S seul, du moins celle de la résine R seule ou de sa dispersion ou solution dans ledit solvant.

#### DESCRIPTION DES FIGURES

20

La figure 1 est un schéma de principe du procédé selon l'invention.

25

La figure 2 représente, dans le plan  $\gamma-\eta$  (cisaillement - viscosité), les domaines I et EdT d'exfoliation de la charge minérale, les domaines I et EdT correspondant respectivement à l'invention et à l'état de la technique.

30

Les figures 3a à 3b illustrent respectivement, de manière schématique, des feuillets d'une charge minérale CM initiale, des feuillets qui s'écartent tout en restant ordonnés, et des feuillets exfoliés. Sur la figure 3a, les feuillets initiaux Mo sont de longueur Lo, alors que les feuillets exfoliés M sont de longueur moyenne  $L < Lo$  sur la figure 3c.

La figure 4 représente le modèle de calcul de la perméabilité d'un matériau bi-couche sous forme d'un film F, comprenant un support P et une couche ou enduction E formée par application de ladite dispersion nanocomposite D sur ce support P. Ce modèle permet, à partir de la perméabilité mesurée  $P_M$ , de la perméabilité du support  $P_P$ , et des épaisseurs  $E_F$ ,  $E_E$  et  $E_P$  respectivement du film F, de l'enduction E et du support P, de déterminer la perméabilité  $P_E$  de l'enduction E.

La figure 5 représente le modèle de tortuosité de Nielsen permettant d'évaluer soit le facteur de forme moyen  $L/E_C$  soit la fraction volumique des feuillets exfoliés dans les couches obtenues à partir de dispersions selon l'invention, selon que l'on connaît respectivement la fraction volumique  $\Phi_{CM}$  ou le facteur de forme moyen  $L/E_C$  des feuillets exfoliés. Pour cela, il suffit d'effectuer deux mesures de perméabilité, une d'une enduction E sans charge minérale, la fraction volumique  $\Phi_R$  de la résine R valant 1 et celle  $\Phi_{CM}$  de la charge minérale valant 0, et une autre d'une enduction E avec charge minérale CM correspondant à fraction volumique  $\Phi_{CM}$  différente de 0, et avec  $\Phi_R$  égal à  $1 - \Phi_{CM}$ .

La figure 6 est un enregistrement de tangente  $\delta$  - égal au rapport des parties imaginaire et réelle du module de la résine - en fonction de la température  $T^\circ C$ , permettant de déterminer la température de transition vitreuse ou  $T_g$  de la résine vinylique utilisée pour les essais, et de la même résine comprenant 3% en poids de Cloisite 30B comme charge minérale.

La courbe A correspond à une résine vinylique dont le  $T_g$  est de  $59^\circ C$ , alors que la courbe B correspond à une couche formée à partir d'une dispersion selon l'invention comprenant la même résine vinylique comme matrice et 3% de Cloisite 10A comme charge minérale, et dont le  $T_g$  est de  $67^\circ C$ .

La figure 7a est une micrographie (échelle 50 nm) typique d'une couche formée à partir d'une dispersion aqueuse selon l'invention de résine EVOH et de 2% de Cloisite  $Na^+ \circledR$  comme charge minérale, alors que la figure 7b est la transcription graphique de cette micrographie.

La figure 8a est une micrographie (échelle de 50 nm) d'un nanocomposite selon l'état de la technique, formé par extrusion de PA6 avec 5% de Cloisite 30B ® comme charge minérale, alors que la figure 8b est la transcription graphique de cette micrographie.

5

Les figures 9a à 10b sont relatives à des moyens de mesure de propriétés spécifiques des couches nanoparticulaires obtenues.

Les figures 9a et 9b illustrent un dispositif (4) pour mesurer la température à laquelle un film F constitué d'un support P revêtu d'une couche nanocomposite E se scelle sur lui-même.

La figure 9a illustre la position de mors chauffants (40) en position ouverte, le film F étant plié en accordéon avec la couche nanocomposite E à l'extérieur.

La figure 9b illustre les mors (40) en position fermée, les mors étant vus perpendiculairement par rapport à ceux de la figure 9a.

15

Les figures 10a et 10b illustrent la mesure de la porosité d'une couche nanocomposite E sur un support P en aluminium, l'ensemble formant un matériau d'essai (53).

La figure 10a schématise la couche nanocomposite E comprenant une couche d'accrochage vinylique AV et une couche vinylique V.

20 La figure 10b schématise le dispositif (5) de mesure de la porosité, par application d'une tension de 1,5 V entre le support P et une plaque de cuivre (51) servant de cathode, un buvard (52) saturé en solution aqueuse de CuSO<sub>4</sub> et d'acide nitrique, étant placé au-dessus du matériau (53).

25 La figure 11 est un diagramme donnant la viscosité en Pa.s en ordonnée, en fonction de la vitesse de cisaillement en s<sup>-1</sup> en abscisse pour une dispersion nanocomposite D, à deux concentrations (1 % et 2 % en poids) de charges minérales CM (courbes notées respectivement D1 et D2) dans le vernis acrylique V utilisé pour les essais, le solvant S étant l'eau.

30 Ce diagramme porte les courbes repérées par R et S correspondant respectivement à la résine R acrylique seule et à l'eau seule comme solvant S.

Les figures 12a et 12b représentent les diagrammes de RX de charges minérales de phyllosilicate utilisées dans les dispersions selon l'invention:

- sur la figure 12a, la courbe A correspond à la Cloisite 30B ® de départ, et la courbe B à la Cloisite 10A ® de départ,

5 - sur la figure 12b, la courbe C correspond à Cloisite  $\text{Na}^+$  ® de départ, et la courbe D correspond à une dispersion nanocomposite selon l'invention à 2% de la même charge exfoliée.

10

#### DESCRIPTION DETAILLEE DE L'INVENTION

Selon l'invention, ladite charge minérale est typiquement un phyllosilicate naturel ou synthétique, traité chimiquement ou non. Ce type de charge minérale est connu pour être 15 constitué d'empilement de lamelles ou feuillets Mo de silicates de quelques angströms d'épaisseur (typiquement 1 nm dans le cas d'une argile de type montmorillonite ou bentonite), et espacées l'une de l'autre d'une distance dite "interlamellaire" d'environ 1,5 nm, ces feuillets présentant un facteur de forme  $L/E_C$  pouvant aller de 20 à 2000.

20 Ledit phyllosilicate peut être traité chimiquement et comprendre, comme agent d'intercalation, soit des ions ammonium quaternaires substitués par des chaînes alkyles, dans le cas d'un solvant organique apolaire, soit des ions ammonium quaternaires substitués par des chaînes alkyles typiquement hydroxylées dans le cas où ledit solvant serait un solvant organique polaire, soit des ions alcalins, typiquement  $\text{Na}^+$ , lorsque ledit solvant est de l'eau ou une solution aqueuse d'un solvant organique polaire.

25 De préférence, ladite charge minérale est sous la forme d'une poudre de granulométrie telle que le diamètre moyen des agglomérats formant ladite poudre soit centré entre 5  $\mu\text{m}$  et 50  $\mu\text{m}$ , de manière à faciliter l'exfoliation des feuillets.

30

Selon l'invention, ledit moyen d'exfoliation peut être choisi parmi les disperseurs, notamment ceux à turbine, permettant d'obtenir, typiquement par réglage de la vitesse de rotation de la turbine, une vitesse de cisaillement  $\gamma$  compris entre une valeur maximale  $\gamma_{MAX}$  de  $15000\text{s}^{-1}$ , et une valeur minimale  $\gamma_{MIN}$  de  $1000\text{s}^{-1}$ , de manière à limiter le risque de briser les feuillets ou nanoparticules exfoliées M, ou à les briser le moins possible, et à avoir un facteur de forme  $L/E_C$  généralement le plus élevé possible, avec un rapport moyen  $L/L_0$  nettement supérieur à 0,5, et supérieur à 0,7, tout en assurant une vitesse d'exfoliation élevée typiquement avantageuse pour conduire à une productivité élevée du procédé industriel.

10 Mais, comme déjà mentionné, la durée  $T_1$  de l'étape d'exfoliation va dépendre notamment de la vitesse de cisaillement  $\gamma$ , et va augmenter d'autant plus que le cisaillement sera faible. Il est ainsi possible, du moins dans certains cas, d'exfolier par simple agitation dans un solvant S une charge CM sélectionnée selon l'invention, mais dans ce cas, la durée  $T_1$  peut aller par exemple de 20 à 30 heures.

15 Avec les charges minérales usuelles de phyllosilicates les plus courants, ces moyens de dispersion à turbine sont donc plus "doux" - ou les conditions de leur utilisation sont plus "douces" - que les moyens de dispersion classiques tels que les malaxeurs de type Werner ® ou Banbury ® ou Brabender ® qui fonctionnent le plus souvent en milieu très visqueux avec des viscosités de plusieurs centaines de Pa.s, ou encore que les disperseurs ultra-rapides qui fonctionnent par impact avec des vitesse de cisaillement  $\gamma$  très élevés pouvant atteindre ou dépasser  $20000\text{s}^{-1}$ .

20 La demanderesse a observé une relation entre la vitesse de cisaillement  $\gamma$  et le facteur de forme des nanoparticules exfoliées, toutes choses restant égales par ailleurs, y compris la viscosité.

25 Cette vitesse de cisaillement  $\gamma$  peut être soit connue, soit évaluée, dans le cas des dispersions fluides, notamment à partir du gradient  $V/e$  de la vitesse linéaire  $V$  entre les parties fixe et en rotation dans ledit moyen de dispersion, parties écartées d'une distance "e" comme représenté schématiquement sur la figure 1.

De même, le facteur de forme moyen  $L/E_C$  peut être établi soit par microscopie électronique par transmission (TEM), soit plus simplement corrélé avec la perméabilité aux gaz, par exemple à l'oxygène, grâce au modèle de tortuosité de Nielsen (Journal Macromol. Sci. 1967, p.929) schématisé sur la figure 5, et qui permet d'évaluer le 5 facteur de forme moyen  $L/E_C$  des feuillets M exfoliés dans les couches obtenues à partir de dispersions D selon l'invention, grâce aux deux relations suivantes :

$$P_{E/R+CM} = P_{E/R} \cdot \Phi_R / \tau$$

$$\tau = 1 + 1/2 \cdot \Phi_{CM} \cdot L/E_C$$

Dans ces relations,  $P_{E/R+CM}$  désigne la perméabilité de la couche E comprenant la résine 10 R comme matrice et la charge minérale CM,  $P_{E/R}$  désigne la perméabilité de la couche E comprenant seulement la résine R,  $\Phi_R$  est la fraction volumique de résine R dans la couche E, alors que  $\Phi_{CM}$  est la fraction volumique de la charge minérale CM dans la couche E.

Après avoir évalué un facteur de forme moyen  $L/E_C$  par TEM, ce même modèle de 15 Nielsen appliqué à des enductions nanocomposites à base d'EVOH, a permis de calculer  $\Phi_{CM}$  et de vérifier, en le comparant à sa valeur théorique calculée à partir de C'1 et de sa masse spécifique, que, dans les essais selon l'invention, la charge minérale CM était majoritairement exfoliée.

20 Pour pouvoir effectuer ces mesures de perméabilité, on peut utiliser le modèle de calcul de la perméabilité d'un matériau bi-couche, comme représenté sur la figure 4, typiquement constitué d'un film F, comprenant une couche E d'épaisseur  $E_E$  formée par application de ladite dispersion D sur un support P d'épaisseur  $E_P$ .

La perméabilité  $P_F$  du film F, perméabilité normalisée en  $cm^3 \cdot cm / (m^2 \cdot jour \cdot atm.)$ , est 25 égale à  $E_F \cdot P_M$  avec  $E_T$  désignant l'épaisseur totale en cm, et  $P_M$  désignant la perméabilité mesurée en  $cm^3 \cdot cm / (m^2 \cdot jour \cdot atm.)$ .

Par ailleurs, on a la relation suivante entre la perméabilité  $P_F$  du film d'épaisseur  $E_F$  et celles des constituants du film, la perméabilité  $P_P$  du support P d'épaisseur  $E_P$ , et la perméabilité  $P_E$  de la couche E d'épaisseur  $E_E$  :  $E_F / P_F = E_P / P_P + E_E / P_E$

Grâce à ces formules, il est donc possible de déterminer le facteur de forme  $L/E_C$  à partir de deux essais effectués avec deux teneurs différentes en charge minérale. Par ailleurs, la demanderesse a vérifié que les valeurs obtenues étaient sensiblement conformes à celles obtenues à partir d'observations effectuées au microscope électronique à transmission.

C'est sur la base de cette corrélation entre cisaillement  $\gamma$  et facteur de forme  $L/E_C$  qu'a été déterminée la valeur de la vitesse de cisaillement maximum  $\gamma_{MAX}$ .

En effet, pour une vitesse de cisaillement  $\gamma$  supérieur à  $\gamma_{MAX}$ , typiquement voisin de 10 15000  $s^{-1}$ , et dans les conditions de viscosité du procédé selon l'invention, on observe une trop forte diminution du facteur de forme  $L/E_C$ ,  $L/L_0$  devenant typiquement inférieur à 0,5.

De préférence, la vitesse de cisaillement  $\gamma$  est comprise entre  $0,3.\gamma_{MAX}$  et  $0,9.\gamma_{MAX}$ , de manière à concilier la sécurité de dispersion en limitant les risques de diminuer le facteur de forme  $L/E_C$ , et la productivité du procédé.

Dans les essais de laboratoire, de bons résultats sont obtenus quand on opère avec une vitesse de cisaillement comprise entre 5000 et 10000  $s^{-1}$ .

Comme déjà indiqué, pour chaque couple S-CM, il existe une concentration pondérale 20 maximum  $C1_{MAX}$  en charge minérale dans ladite dispersion nanoparticulaire, au-dessus de laquelle ladite dispersion nanoparticulaire formerait un gel et ne constituerait donc plus une dispersion fluide. Pour déterminer, cette concentration maximum  $C1_{MAX}$ , on procède comme déjà indiqué, avec une série d'essais de dégrossissage à 2%, 4%, 6% et 8% de CM en notant la teneur limite  $C1_{MAX}$ , pour laquelle il se forme un gel de manière 25 irréversible, de sorte qu'il n'est plus difficile voire impossible d'utiliser le gel ainsi formé.

Compte tenu d'une part de l'influence directe de la teneur en charge minérale  $C1$ , à l'état exfolié, sur les propriétés finales, notamment les propriétés de barrière aux gaz, et d'autre part, de la nécessité de ne pas former de gel durant la fabrication de ladite 30 dispersion, ladite concentration  $C1$  est typiquement comprise entre  $0,5.C1_{MAX}$  et  $0,95.C1_{MAX}$ , avec  $C1_{MAX}$  compris entre 1 et 10% en poids.

Cependant, pour certaines applications de la présente invention, et compte tenu de la diversité de ces applications, une propriété donnée pourra être optimum pour une concentration  $C1$  inférieure à  $0,5.C1_{MAX}$ , ou encore être optimum pour un cisaillement inférieur à  $0,3.\gamma_{MAX}$

La concentration finale de la charge minérale dans la dispersion finale D,  $C1'$ , est égale à  $C1(100/100+C2)$ , compte tenu de la dilution provoquée par l'introduction de la résine R – à la concentration  $C2$  – dans la dispersion nanoparticulaire C.

Avec une vitesse de cisaillement typique  $\gamma$  de l'ordre de ou supérieure à  $0,5 \gamma_{MAX}$ , le temps  $T1$  durant lequel on disperse ladite charge minérale CM dans ledit solvant S peut être typiquement compris entre 10 minutes et 60 minutes, mais, comme on l'a déjà vu, beaucoup plus long si la vitesse de cisaillement est plus faible. Pour un cisaillement  $\gamma$  donné, il est aisé de suivre l'évolution de cette dispersion nanoparticulaire au cours du temps, à la fois par les RX et surtout par microscopie électronique à transmission (ou TEM en abrégé selon un acronyme en langue anglaise), comme indiqué précédemment puisque la technique de la TEM permet seule d'établir le temps nécessaire pour obtenir une exfoliation sinon totale du moins supérieure à 75%, sachant qu'à partir d'un temps de dispersion optimum, le gain résultant d'une augmentation du taux d'exfoliation pourrait, au moins dans certains cas, être contrebalancé par la perte résultant du coût de production ou de la diminution éventuelle du facteur de forme  $L/E_C$ .

Comme indiqué précédemment, on peut aussi utiliser le modèle de Nielsen pour évaluer la cinétique d'exfoliation à l'étape a) du procédé, notamment dans la mesure où le facteur de forme, évalué par ailleurs, évolue peu au cours de l'étape d'exfoliation.

Selon l'invention, ledit solvant S peut être un solvant, ou un mélange de solvants miscibles entre eux, typiquement éliminable par évaporation, choisi parmi : des solvants organiques à moins de 6 atomes de carbone tels que alcools, cétones, esters ou éthers pour les solvants polaires, ou des solvants à moins de 9 atomes de carbone tels qu'hydrocarbures aliphatiques, alicycliques ou aromatiques pour les solvants non

polaires, l'eau ou des solutions aqueuses de ces solvants organiques, des solvants organiques sous forme de monomères ou d'oligomères réticulables typiquement par irradiation, dans la mesure où leur viscosité, dans les conditions de l'exfoliation, est voisine de celle des solvants usuels cités précédemment.

5

Ladite résine R peut être incorporée ensuite à ladite dispersion nanoparticulaire C sous forme d'une poudre ou d'une composition liquide, dispersable dans ledit solvant. Ladite composition liquide peut être une émulsion ou une dispersion de résine dans ledit solvant ou dans un solvant secondaire miscible audit solvant.

10 Ladite résine R peut être une résine thermoplastique filmogène choisie parmi :

- une résine à base d'EVOH, lorsqu'il s'agit d'obtenir une couche barrière aux gaz ou aux arômes, sur la face intérieure ou extérieure dudit support,

- un vernis, typiquement vinylique, acrylique ou nitrocellulosique, lorsqu'il s'agit notamment de protéger la face intérieure ou extérieure dudit support, notamment lorsque ledit support comprend une feuille d'aluminium ou de papier ou un film de matière thermoplastique, que ledit support soit est imprimé ou non,

15 - un adhésif destiné à assembler ledit support à un support auxiliaire,

- une encres ou une peinture,

ladite résine R étant soit sous forme d'une poudre, soit d'une composition liquide,

20 soluble ou dispersable dans ledit solvant.

Dans la mesure où ladite résine R peut se disperser ou se diluer dans ledit solvant, donc dans ladite dispersion nanoparticulaire C, et comme déjà mentionné précédemment, l'incorporation de ladite résine R dans cette dispersion de charge exfoliée dans ledit solvant n'exige pas un cisaillement aussi élevé que celui nécessaire pour exfolier la charge minérale dans ledit solvant. Au contraire, comme déjà signalé, il convient de n'utiliser que le niveau de cisaillement juste nécessaire pour disperser ladite résine pour ne pas risquer à la fois de détruire les feuillets et de casser l'émulsion lorsque ladite résine se présente sous cette forme. A titre indicatif, un agitateur magnétique ou un disperseur de type Rayneri ® utilisés à vitesse modérée suffisent, au laboratoire, pour incorporer ce polymère, cette agitation étant maintenu pendant un temps T2 allant de 30 minutes à 5 heures.

Selon l'invention, les étapes b) et c) du procédé peuvent être mises en oeuvre soit en continu, soit en discontinu, par "batch".

- 5 De préférence, à l'issue de l'étape b), ladite dispersion nanoparticulaire D peut être traitée de manière à éliminer les agglomérats ou agrégats de charge minérale éventuellement présents, et de taille supérieure à l'épaisseur de ladite couche composite, soit typiquement 5  $\mu\text{m}$ , en soumettant par exemple ladite dispersion à des ultrasons, ou encore en filtrant ou en centrifugeant ladite dispersion nanoparticulaire.
- 10 En effet, le procédé d'exfoliation selon l'invention étant relativement "doux", il n'est pas exclu qu'il puisse rester quelques agrégats dans la dispersion nanoparticulaire D à l'issue de l'étape b). Comme de tels agrégats subsisteraient jusque dans l'enduction finale, et risqueraient de former un relief par rapport à l'épaisseur de la couche composite résultant de l'enduction, il est généralement préférable de les éliminer notamment à
- 15 l'aide des moyens indiqués précédemment. Ces agrégats de dimension typiquement supérieure à 5  $\mu\text{m}$  pourront par ailleurs être éventuellement recyclés.

Selon l'invention, ladite charge minérale pouvant comprendre entre ses feuillets des ions ammonium quaternaire  $\text{N}^+R_1R_2R_3R_4$ , il est avantageux qu' à l'étape a) de dispersion, on incorpore audit solvant un solvant auxiliaire à 0,5 à 10 % en poids, et de préférence de 1 à 5% en poids, par rapport audit solvant, ledit solvant auxiliaire étant choisi avec un paramètre de solubilité  $\delta_S$  typiquement au moins égal à  $\delta_C - 1$ ,  $\delta_C$  étant le paramètre de solubilité, typiquement calculé, dudit ion ammonium quaternaire, lesdits paramètres de solubilité  $\delta_S$  et  $\delta_C$  étant exprimés en  $\text{MPa}^{1/2}$ , comme décrit dans "Polymer Handbook"

25 (Third Edition,) par J. Brandrup, E.H. Immergut, pages VII-524 à VII-544.

A titre d'exemple, dans le cas de la Cloisite 10A, l'ion ammonium est du type diméthyl benzyl tallow. Le paramètre de solubilité  $\delta_C$  de l'amine correspondante, qui peut être calculé par la formule  $\rho \cdot (\sum F_i) / M$ , où  $\rho$ ,  $F_i$  et  $M$  désignent respectivement la densité, la contribution de Van Krevelen, et la masse molaire de l'amine correspondante, a la valeur de  $19,95 \text{ MPa}^{1/2}$ . Dans ce cas, le solvant auxiliaire choisi est du butyldiglycol qui est le butyléther du diéthylène glycol dont le paramètre de solubilité  $\delta_S$  vaut 20,5.

Ainsi, il a été observé qu'il était possible de doubler la distance entre les feuillets de la charge minéral, toutes choses égales par ailleurs, ce qui favorise l'obtention d'une dispersion nanocomposite totalement exfoliée.

5 Il est clair que le procédé selon l'invention permet de transformer tout vernis ou enduction standard, comprenant un solvant S et une résine R, en composition ou dispersion nanaocomposite. En effet, l'invention enseigne comment choisir une charge minérale CM, et, au besoin, comment choisir un solvant auxiliaire. Elle enseigne en outre les conditions de mise en œuvre d'un procédé permettant une dispersion 10 nanocomposite totalement exfoliée. C'est donc là un objet important de l'invention.

15 Un autre objet de l'invention est constitué par la dispersion nanocomposite D obtenue selon l'invention et dans laquelle la concentration  $C'_1$  en charge minérale, égale à  $C1 / (1+C2)$ , est comprise entre 1% et 5% en poids, dans laquelle la concentration  $C2$  en résine est compris entre 10% et 60% en poids, ladite dispersion présentant une viscosité typiquement comprise entre 50 et 250 mPa.s, viscosité mesurée sous une vitesse de cisaillement de  $100 \text{ s}^{-1}$ , de manière à être applicable sur un substrat en bobine, par enduction, typiquement au rouleau ou par pulvérisation.

20 Ainsi, l'invention permet d'appliquer ladite dispersion nanocomposite D sur un support P pour former, par enduction de ce support P, une couche E, en utilisant les équipements standards, notamment les vernisseuses, que l'on rencontre dans la fabrication des emballages flexibles basés sur ces mêmes supports sous forme de feuilles ou de films en bobine.

25 Mais l'invention n'est pas limitée à ce seul moyen d'application. On peut aussi projeter par pulvérisation ladite dispersion nanocomposite D sur le support précédent, ou sur un objet déjà conformé, comme cela sera indiqué ensuite.

Ces procédés d'enduction peuvent soumettre localement ladite dispersion nanocomposite D à un cisaillement qui tend à orienter les feuillets parallèlement au support, ce qui pourrait expliquer certains des résultats obtenus.

Un autre objet de l'invention est constitué par un procédé d'enduction d'un substrat P par la dispersion nanocomposite D selon l'invention, procédé dans lequel :

- 1- on traite éventuellement la surface dudit substrat P sur laquelle une couche de ladite dispersion nanocomposite D doit être appliquée,
- 5 2- puis on applique, typiquement par enduction ou par pulvérisation, de manière repérée ou non, une couche de ladite dispersion nanocomposite D, après l'avoir éventuellement diluée avec un solvant et/ou lui avoir incorporé des additifs,
- 10 3- et on élimine ledit solvant, de manière à obtenir une couche nanocomposite E d'épaisseur typiquement comprise entre 1 et 5  $\mu\text{m}$  et à une teneur pondérale  $C_1$  en charge minérale et une teneur pondérale  $C_2$  en résine, avec  $C_1/C_2 = C'1/C'2$  et avec  $C_1+C_2$  au moins égal typiquement à 80%.

Ledit substrat P peut être un film plastique en bande ou bobine et dans lequel les étapes 1 à 3 du procédé sont mises en oeuvre en continu avec défilement de ladite bande.

- 15 Le support P peut être aussi de la feuille métallique, typiquement d'aluminium, du papier, ou tout matériau multicouches comprenant un film plastique ou de la feuille d'aluminium ou du papier.

Ledit substrat P peut être également un récipient de forme, typiquement en matière plastique, mais éventuellement en métal (acier, fer blanc, aluminium, cuivre, étain, etc...), verre ou carton ou en matériau multicouche, la surface intérieure et/ou extérieure de chaque récipient étant traitée selon les étapes 1 à 3 du procédé, ledit récipient pouvant être choisi parmi : les bouteilles, les tubes, les pots, les boîtes, les boîtes-boisson, les aérosols, les barquettes, les flacons, les bouchons, et les capsules de bouchage ou de surbouchage.

- 25 Quand ledit substrat P est une matière thermoplastique, cette matière peut être choisie parmi les polyoléfines (PE, PP) ou copolymères oléfiniques (EAA, EVA, EMA, EBA, résine ionomère, etc....), des polyesters (PET, PBT), PS, etc...

Avant d'appliquer ladite dispersion nanocomposite D sur ledit substrat P, et selon la nature du substrat P, on peut traiter la surface dudit substrat P en appliquant sur ledit substrat un traitement ou une couche d'accrochage (traitement Corona, traitement à la

flamme, plasma, etc...), ou un primaire, notamment quand le substrat P est un film thermoplastique ou de la feuille d'aluminium. Quand le substrat P est un film thermoplastique, ladite couche d'accrochage ou le primaire peut comprendre une résine choisie parmi un PU, un PEI (polyétherimide) pour favoriser l'accrochage de la couche ou du film formé sur ledit support à partir de la couche de ladite dispersion.

5 Selon l'invention, ladite couche ou enduction nanocomposite E est une couche de surface ou une couche intérieure, ladite couche intérieure étant comprise entre ledit support et une autre couche la recouvrant. En effet, par exemple dans le cas où ladite 10 couche nanocomposite présente un effet de barrière aux gaz, cette couche peut une couche intérieure, revêtue d'un film d'un autre matériau sur chacune de ses faces.

15 Un autre objet de l'invention est constitué par un substrat enduit selon l'invention et dans lequel ladite résine est une résine EVOH, ou une résine vinylique, ou une résine acrylique, ou une résine nitrocellulosique, et d'une manière générale, une résine thermoplastique ou thermodurcissable.

20 Un tel substrat enduit peut comprendre comme support un film en matière thermoplastique d'épaisseur comprise entre 10 et 200 µm, et une enduction nanocomposite E de surface, de manière à conférer audit support des propriétés antistatiques, et/ou de barrière élevée aux gaz, et/ou de dureté de surface élevée, et/ou de résistance thermique élevée, et/ou de porosité faible.

25 En particulier, ledit substrat peut comprendre une impression, ladite enduction nanocomposite étant une couche extérieure recouvrant ladite impression, de manière à conférer audit substrat imprimé une résistance thermique élevée, de manière à ce que l'impression ne soit pas dégradée notamment lorsque des mors de scellage à haute température sont appliqués contre ledit substrat.

## EXEMPLES DE REALISATION

30

### I) Description générale du procédé de fabrication

Le procédé de fabrication des dispersions nanocomposites D selon l'invention et des enductions ou couches E correspondantes a été schématisé sur la figure 1.

Ce procédé comprend typiquement trois étapes, deux relatives aux dispersions nanocomposites D et une relative aux enductions E :

5 Etape 1) : après avoir dans un premier temps sélectionné un couple S-CM, et déterminé préalablement les conditions opératoires, on a préparé d'abord une dispersion nanoparticulaire C dans un réacteur d'un litre équipé d'un disperseur Turax ® modèle T25, équipé d'une tête référencée 25F.

Après avoir chargé le réacteur en solvant S et en charge minérale CM, on a mis en route 10 l'étape d'exfoliation de la charge minérale CM dans le solvant S, à une température comprise entre 10 et 25°C. Pour cela, compte tenu de l'écartement "e" entre la partie fixe et la partie tournante de la tête du Turax ®, écartement de 0,5 mm dans le cas de la tête 25F, et compte tenu des essais de détermination de  $\gamma_{MAX}$ , on a opéré généralement à 8000 t/min, ce qui correspond à une vitesse de cisaillement  $\gamma$  voisine de  $8000 s^{-1}$ , et cela 15 typiquement pendant 15 min.

Etape 2 : on a fabriqué ensuite une dispersion nanocomposite D dans un réacteur thermostaté en incorporant à la dispersion nanoparticulaire C précédente la résine R, sous forme liquide ou en solution dans le solvant S ou dans un solvant miscible au solvant S, ou sous forme de poudre, sous une agitation à faible cisaillement, typiquement inférieur à 1000, généralement avec un Rayneri ® (éventuellement en utilisant le Turax ® à faible vitesse de l'ordre de 500 t/min). On a opéré typiquement à la température ambiante dans le cas d'une résine sous forme liquide ou en solution. Dans le cas d'une résine sous forme de poudre, telle que la résine EVOH, on a opéré à une température comprise entre la température de transition vitreuse Tg de la résine R et la température d'ébullition du solvant. Par exemple, dans le cas de la résine EVOH, qui a un Tg de l'ordre de 60°, et avec de l'eau comme solvant S, on a opéré à 90°C, pendant 1 h.

Que ce soit à l'étape 1 ou à l'étape 2 du procédé, il convient que la dispersion obtenue C 30 ou D ne contienne pas d'amas de taille supérieure à l'épaisseur de la couche finale obtenue par enduction sur un support, épaisseur de l'ordre de 2 à 5  $\mu m$ . Quand il reste

quelques amas de grande taille, par exemple de 10 µm, on traite la dispersion C ou D pendant 20 min dans une cuve à ultrasons de puissance maximale de 380 W fonctionnant sous 1 Hz, de manière à réduire la taille de ces amas. On obtient ainsi une dispersion C ou D dont les amas les plus gros ont une taille de 2-3 µm environ – et cela sans modifier sensiblement le facteur de forme L/Ec des feuillets.

On a choisi comme résine R quatre résines différentes, une résine EVOH, une résine vinylique, une résine nitrocellulosique, et une résine acrylique, les trois dernières résines correspondant à des enductions utilisées couramment dans le domaine de l'emballage flexible.

Etape 3 : on a ensuite appliqué au rouleau la dispersion nanoparticulaire D sur un support P, typiquement des films de PET de 55 µm ou 12 µm, de OPP de 30 µm, ou de la feuille d'aluminium de 10 µm ou 30 µm d'épaisseur, la quantité déposée étant choisie, compte tenu de l'extrait sec de la dispersion nanoparticulaire D, de manière à obtenir après séchage, un film F constitué d'une couche ou enduction E ayant typiquement de 2 à 5 µm d'épaisseur sur le support P.

Les températures et durées de séchage varient notamment selon les supports P et les résines R et le solvant S. On a ainsi généralement opéré dans les conditions suivantes :

Résine R & Solvant S	Durée de séchage	Température de séchage
EVOH – Eau	1 min	70°C
Vinylique – MEC	3 min	80°C
Acrylique – Eau	3 min	120°C
Nitrocellulosique – Acétate d'éthyle	3 min	150°C

On a vérifié que les enductions obtenues après séchage adhéraient totalement sur leur support. Pour cela, on a utilisé le test habituel au ruban adhésif. Dans ce test, on applique un ruban adhésif (référence Scotch ® No 396 de 3M) sur l'échantillon à tester et on le sépare manuellement. Dans tous les cas, l'enduction est restée solidaire du support, démontrant par là une bonne adhérence entre l'enduction E et son support S

## II) Sélection des constituants et détermination des conditions opératoires limites

### II-1) Sélection des couples S-CM :

A titre d'exemples, on a testé 5 charges minérales dans 5 solvants différents :

Charges minérales utilisées :

- 5 - CM1 = Cloisite Na+ ® de la société Laporte qui est une montmorillonite sodique,
- CM2 = Laponite JS ® de la société Laporte qui est une hectorite synthétique,
- CM3 = Cloisite 10A ® de la société Laporte qui est une montmorillonite modifiée comprenant, entre les feuillets, des ions ammonium substitués par une chaîne grasse hydrogénée en C12-C18 (chaîne à 12-18 atomes de carbone) et par un radical benzyle,
- 10 - CM4 = Cloisite 30B ® de la société Laporte qui est une montmorillonite modifiée comprenant, entre les feuillets, des ions ammonium substitués par une chaîne grasse hydrogénée en C12-C18 et hydroxylée en position 2,
- CM5 = Cloisite 15A® de la société Laporte qui est une montmorillonite modifiée comprenant, entre les feuillets, des ions ammonium substitués par une chaîne grasse hydrogénée en C12-C18 (12-18 atomes de carbone).

Le facteur de forme moyen  $Lo/E_C$  de ces charges minérales CM est le suivant :

Charge Minérale CM	CM1	CM2	CM3	CM4	CM5
Facteur de forme $Lo/E_C$ *	500	30	500	500	500

\* le facteur de forme  $Lo/E_C$  a été communiqué par les fournisseurs de ces charges minérales. Il pourrait être obtenu à partir des microphotographies TEM de charges minérales.

Les solvants qui ont été utilisés sont : S1= eau, S2= méthyléthylcétone ou MEC, S3= acétate d'éthyle, S4= Ethanol et S5= xylène.

- 25 On a testé, comme indiqué précédemment les couples S-CM. Les résultats des tests de sélection des couples S-CM apparaissent sur le tableau qui suit, avec "O" pour "oui"

lorsque le couple S<sub>j</sub>-CM<sub>i</sub> est un couple possible pour former une dispersion C, puis D, selon l'invention :

Couples S-CM	CM1	CM2	CM3	CM4	CM5
S1	O	O			
S2 *				O	O
S3				O	O
S4	O		O		O
S5			O		

\* dans le cas de la MEC, des essais complémentaires ont été réalisés en incorporant 5 comme solvant auxiliaire 5% en poids par rapport à la MEC de butyldiglycol.

II-2) Détermination des valeurs limites supérieures des paramètres de fabrication des dispersions nanoparticulaires C:

10 Pour chacun des couples S-CM, notés C1 à C4, choisis parmi les couples sélectionnés précédemment en A1, on a déterminé les valeurs de C<sub>1MAX</sub>, η<sub>MAX</sub> et γ<sub>MAX</sub> suivantes permettant de former une dispersion nanoparticulaire C selon l'invention :

ESSAIS COUPLE C	SOLVANT	CHARGE MINERALE	Concentration C <sub>1MAX</sub> *	Viscosité η <sub>MAX</sub> **	Cisaillement γ <sub>MAX</sub> ***
C1	S1=eau	CM1=Cloisite Na <sup>+</sup>	5%	10 Pa.s	15000
C2	S1=eau	CM2=Laponite JS	5%	30 mPa.s	22000
C3	S2=MEC	CM4=Cloisite 30B	3%	260 mPa.s	15000
C4	S3=acétate d'éthyle	CM4=Cloisite 30B	3%	250 mPa.s	15000

30.

C5 hi	S1=eau	CM4=Cloisite 30B	HORS INVENTION car CM4 ne s'exfolie pas dans le solvant S1
C6 hi	S2=MEC	CM1=Cloisite Na <sup>+</sup>	HORS INVENTION car CM1 ne s'exfolie pas dans le solvant S2

hi = hors invention

\* la concentration  $C1_{MAX}$  est la concentration pondérale maximale en CM à la quelle se forme un gel à une température de 25°C.

5      \*\* la viscosité  $\eta_{MAX}$  est typiquement la viscosité de la dispersion nanoparticulaire C lorsque la concentration  $C1$  en CM est égale à la concentration maximale  $C1_{MAX}$  - cette viscosité étant mesurée, sous une vitesse de cisaillement de  $100s^{-1}$ , avec un viscosimètre à contrainte imposée adapté dans le cas de fluides à faible viscosité, viscosimètre du type cône-plan (diamètre = 6 cm - angle = 2°) de TA Instruments, de sorte que la viscosité  $\eta$  est inférieure à  $\eta_{MAX}$  lorsque concentration  $C1$  est inférieure à la concentration maximale  $C1_{MAX}$ .

10     \*\*\* la vitesse de cisaillement  $\gamma$  est le cisaillement évalué selon le modèle de Couette, comme déjà indiqué, à partir de la vitesse de rotation et des caractéristiques géométriques (rayons) des parties fixe et tournante d'un disperseur de type Turax ® modèle T25 équipé d'une tête 25F.

15     La vitesse de cisaillement  $\gamma_{MAX}$  est celle qui conduit à une exfoliation acceptable, à savoir celle qui conduit à un compromis entre une faible durée d'exfoliation, typiquement inférieure à 2 heures et un facteur de forme élevé, au moins égal à 50% de  $Lo/E_C$ , et de préférence supérieur à 80% de  $Lo/E_C$ .

20     II-3) Nature des constituants des dispersions nanocomposites D des essais réalisés :

Chaque essai de dispersion nanocomposite D réalisé correspond à une combinaison d'un solvant S, d'une charge minérale CM et d'une résine R, les couples S-CM étant choisis parmi tous ceux sélectionnés en A1.

25     Les couples S-CM qui suivent ont donné lieu à des essais de dispersion nanocomposite D,  $D_x$  ( $x = 1$  à 10) désignant à la fois l'essai et la dispersion obtenue, seuls les couples C1 à C4 sont selon l'invention comme déjà vu, les couples C5 et C6 étant hors invention et notés "hi" :

ESSAI-COUPLE	SOLVANT	CHARGE MINERALE	RESINE
D1-C1	S1=eau	CM1=Cloisite Na+ ®	R1=EVOH
D2-C1	S1=eau	CM1=Cloisite Na+®	R2=Acrylique
D3-C2	S1=eau	CM2=Laponite JS®	R2=Acrylique
D4-C3	S2=MEC	CM4=Cloisite 30B®	R3=Vinyle
D5-C4	S3=acétate d'et.	CM4=Cloisite 30B®	R4=Nitrocellulosique
D6-C5 hi	S1=eau	CM4=Cloisite 30B®	R2=Acrylique
D7-C6 hi	S2=MEC	CM1=Cloisite Na+ ®	R3=Vinyle
D8, D9, D10-C1	S1=eau	CM1=Cloisite Na+ ®	R1=EVOH

hi = hors invention

5 La résine R1 est une résine EVOH Exceval ® de Kuraray de référence AQ4005. Cette résine EVOH appartient à la famille de résines à teneur en éthylène comprise entre 2 et 20 % molaire, et dispersables dans l'eau.

La résine R2 est une résine acrylique de Croda, référence 59674.

10

La résine R3 est une résine vinylique comprenant un mélange de copolymères acéto-chlorure de vinyle modifiés ou non acide maléique, de citrate d'acétyltributyle comme plastifiant.

15 La résine R4 est une résine nitrocellulosique d'indice d'azote voisin de 12%, comprenant un polyéther vinylique comme résine plastifiante, et de l'adipate de di2-éthylhexyle comme plastifiant.

### III) Paramètres de fabrication des dispersions nanocomposites D :

20

ESSAI	ETAPE "a"			ETAPE "b"		
	= Dispersion nanoparticulaire C			= Dispersion nanocomposite D		
Numéro	C1	T1 (min)	$\gamma^*$	C2	T2 (min)	T°C
<b>D1</b>	3%	15	8000	15%	120	90
<b>D2</b>	3%	15	8000	40%	10	25
<b>D2'</b>	2%	15	8000	40%	10	25
<b>D2***</b>	2%	15	$\approx 0$	40%	10	25
<b>D3</b>	5%	15	8000	40%	10	25
<b>D4</b>	3%	15	8000	30%	10	25
<b>D5</b>	5%	15	8000	30%	10	25
<b>D6 hi</b>	3%	15	8000	40%	10	25
<b>D7 hi</b>	3%	15	8000	30%	10	25
<b>D8</b>	2%	15	8000	15%	120	90
<b>D9 hi</b>	3%	15	22000	15%	120	90
<b>D10 hi</b>	5%	15	gel	15%	120	90

hi = hors invention : comme vu précédemment pour D6 et D7, pour D9 : cisaillement  $\gamma$  supérieur à  $\gamma_{MAX}$ , et pour D10 C1>C1<sub>MAX</sub>.

\* la viscosité dynamique  $\eta$  des dispersions nanocomposites C évolue au cours de l'étape "a". La valeur mentionnée est la viscosité dynamique à la fin de l'étape "a" d'exfoliation. Elle est typiquement comprise entre 0,01 Pa.s et 10 Pa.s. sous une vitesse de cisaillement de 100 s<sup>-1</sup>.

\*\* la dispersion D2" a été formée par exfoliation naturelle de la charge minérale en 36 heures.

IV) Enductions E selon l'invention de films supports P par les dispersions D1 à D8 et hors invention avec les dispersions D9 et D10 conduisant aux enductions E4 & E5

Essais Numéro	Supports P nature/épaisseur	Accrochage nature/épaisseur	Dispersion Dx/Viscosité	Technique enduction	Epaisseur de la couche
<b>E1</b>	OPP 30 µm	PU* / 0,5 µm	D1	Rouleau	2 µm
<b>E2</b>	PET 12 µm	"	D1	"	"
<b>E3</b>	OPP 30 µm	"	D8	"	"
<b>E4 hi</b>	OPP 30 µm	"	D9	"	"
<b>E5 hi</b>	OPP 30 µm	"	D10	Impossible	-
<b>E6</b>	PET 55 µm	Corona**	D2	Rouleau	3 µm
<b>E6'</b>	PET 55 µm	Corona**	D2'	Rouleau	3 µm
<b>E6''</b>	PET 55 µm	Corona**	D2''	Rouleau	3 µm
<b>E7</b>	"	"	D3	"	"
<b>E8</b>	"	"	D4	"	"
<b>E9</b>	"	"	D5	"	"
<b>E10 hi</b>	"	"	D6	"	"
<b>E11 hi</b>	"	"	D7	"	"

hi = hors invention

\* PU = Neoreze ® R600 CR0005 – enduction de PU séchée pendant 1 min à 60°C

\*\* Traitement Corona des films PET de manière à avoir une énergie de surface d'au moins 38 mN.m, soit une énergie de 2 J/cm<sup>2</sup> pour le PET et de 3,9J/cm<sup>2</sup> pour le OPP.

##### 5 V) Essais témoins

Essais Témoin Numéro	Films Supports P nature/épaisseur	Accrochage nature/ épaisseur	Dispersion Dx/Viscosité	Technique enduction	Epaisseur de la couche
<b>T1</b>	OPP 30 µm	néant -	néant-	néant -	néant -
<b>T2</b>	PET 12 µm	néant -	néant-	néant -	néant -
<b>T3</b>	OPP 30 µm	PU* / 0,5 µm	EVOH*+eau	Rouleau	2 µm
<b>T4</b>	PET 12 µm	"	"	"	"
<b>T5</b>	PET 55 µm	-	Acrylique**	"	3 µm
<b>T6</b>	PET 55 µm	-	Vinylique***	"	3 µm
<b>T7</b>	PET 55 µm	-	Nitro. ****.	"	3 µm

\* même résine EVOH que celle mentionnée en I-3

\*\* même résine acrylique que celle mentionnée en I-3

\*\*\* même résine vinylique que celle mentionnée en I-3

\*\*\*\* même résine nitrocellulosique que celle mentionnée en I-3

5 En outre, un essai T8 a été obtenu en formant un mélange de PA6 avec 5% de Cloisite 30B ®, et en extrudant ce mélange. On a obtenu ce qui a été représenté sur la figure 8a ou 8b qui est équivalente.

#### VI) Facteur de forme des feuillets dans les enductions E

ESSAI	Lo/Ec	L/Ec*	L/Lo
E1=E2=E3	500	420	0,84
E4 hi	500	150	0,3
E5 hi	enduction impossible		
E6	500	410	0,82
E7	30	25	0,83
E8	500	400	0,8
E9	500	400	0,8
E10 hi	500	pas d'exfoliation	
E11 hi	500	pas d'exfoliation	

10 hi = hors invention

\* Le facteur de forme L/Ec des charges minérales exfoliées des dispersions D est évalué soit à partir des micrographies, soit encore, indirectement, à partir des mesures de perméabilité basées sur le modèle de tortuosité de Nielsen.

15 Autres résultats de perméabilité donnés à titre d'exemple : sur la base des essais d'enduction E1 et E2 d'une part, et T1 et T2 d'autre part, on a calculé la perméabilité des couches d'EVOH en vue d'appliquer le modèle de Nielsen et évaluer le facteur de forme L/Ec de la Cloisite Na+ (masse spécifique de 950 kg/m<sup>3</sup>) dans les essais d'enduction E1 et E2.

20 On a obtenu les résultats suivants pour la perméabilité normalisée en cm<sup>3</sup>.cm/(m<sup>2</sup>.jour.atm) :

	Couche EVOH à 0 % de CM	Couche EVOH à 3 % de CM	Facteur de forme L/E <sub>C</sub> (Nielsen)
Support PP Essais E1 & T1	$3 \cdot 10^{-3}$	$4 \cdot 10^{-4}$	420
Support PET Essais E2 & T2	$5 \cdot 10^{-4}$	$7 \cdot 10^{-5}$	414

On observe que ces résultats conduisent sensiblement à une même valeur du facteur de forme L/E<sub>C</sub>, quel que soit le support, valeur compatible avec l'évaluation faite par TEM, mais que, par ailleurs, il semble qu'il y ait une différence de performance intrinsèque de la couche d'EVOH en fonction du support.

5

En outre, on a comparé les facteurs de forme – évalués par le modèle de Nielsen- d'une même charge minérale, la Cloisite 30B, en fonction du mode d'exfoliation : quand elle est exfoliée par extrusion dans le PA6, cette charge minérale conduit à un facteur de forme de 30, alors que lorsqu'elle est exfoliée selon l'état de la technique, elle conduit à un facteur de forme moyen de l'ordre de 400, ce qui correspond à une écart considérable.

10

## VII) Résultats obtenus

### VII-1 Résultats de perméabilité à l'oxygène

Des mesures de perméabilité ont été effectuées sur un appareil OX-TRAN TWIN 100 de

15

la Société Mocon sur les essais suivants :

Essai – Enduction	Perméabilité du film*
E1	0,9
E2	0,13
T1	2870
T2	170
T3	10
T4	1,1

\* la perméabilité a été exprimée en  $\text{cm}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{jour} \cdot \text{atmosphère})$  – perméabilité mesurée à la température ambiante (25°C), avec une humidité relative de 0%, l'échantillon étant

disposé de manière à ce que la face du support S comportant l'enduction E soit du côté de l'oxygène.

On a pu noter que les enductions obtenus dans les essais d'enduction E1 à E2 étaient 5 encore moins sensibles à l'humidité ambiante que les enductions témoin, de sorte qu'il n'est pas nécessaire de rajouter une couche de protection, ce qui peut être dû simultanément au faible taux d'éthylène de la résine EVOH, comparé aux taux de 32 à 38% des résines EVOH pour extrusion, et à l'action des charges minérales exfoliées selon l'invention.

10

On a également fait des mesures de perméabilité à l'oxygène sur les films des essais d'enductions E3 et E4. On a observé, dans le cas de l'essai E3, des résultats légèrement inférieurs à ceux de E2, et, dans le cas de l'essai E4, correspondant à la dispersion D9 hors invention, des résultats très inférieurs.

15

En outre, on a extrudé des films de PP, comprenant du PP greffé anhydride maléique, et comprenant 0, 2, 5 et 10% en poids de charge minérale CM5. On a mesuré la perméabilité à l'oxygène, et on n'a pas observé de différence significative de perméabilité entre le film témoin à 0 % de CM et les films à 2% et 5% de CM. Par 20 contre, le film à 10% de CM n'est que légèrement moins perméable que les autres films.

#### Conclusions :

D'une part, les résultats des essais d'enduction E1, E2 et ceux des essais comparatifs T3, T4 montrent clairement que l'application d'une dispersion selon l'invention comprenant 25 un charge minérale CM exfoliée, divise par 10 environ la perméabilité d'une couche d'EVOH. L'influence propre de l'EVOH apparaît en comparant les essais T3, T4 avec les essais T1, T2 relatifs aux supports seuls.

D'autre part, des essais d'extrusion de PP, avec ou sans charge minérale, n'ont montré qu'une légère influence de la charge minérale sur la perméabilité.

Il apparaît donc que le procédé selon l'invention ouvre la voie à l'obtention de produits présentant des propriétés barrière aux gaz d'un niveau très élevé et inconnu jusqu'à présent.

5 **VII-2 Résultats de dureté**

La dureté a été mesurée au crayon, en notant la dureté du crayon qui raye la surface de l'enduction, la gamme de dureté croissante des crayons étant : .....6B, 5B, 4B, 3B, 2B, B, HB, F, H, 2H, 3H, 4H, 5H, 6H...

10 On a obtenu les résultats suivants :

Essai	Résine	Charge minérale	Dureté
<b>E8</b>	Vinylique	Cloisite 30B	5H $\Delta = + 4$
<b>E8'</b>	Vinylique	Cloisite 10A (2%)	3H $\Delta = + 2$
<b>T6 comparatif</b>	Vinylique	néant	H
<b>E9</b>	Nitrocellulosique	Cloisite 30B	3H $\Delta = + 3$
<b>T7 comparatif</b>	Nitrocellulosique	néant	H
<b>E6</b>	Acrylique	Cloisite Na <sup>+</sup>	F $\Delta = + 2$
<b>E7</b>	Acrylique	Laponite JS*	2H $\Delta = + 4$
<b>E10 hi</b>	Acrylique	Cloisite 30B	B $\Delta = 0$
<b>T5 comparatif</b>	Acrylique	néant	B

hi = hors invention

\* des essais complémentaires avec des dispersions comprenant 2 à 5% de Laponite RD ont conduit à une dureté de 4H, soit une valeur de  $\Delta = + 6$

15 Conclusion : on a observé une augmentation considérable de la dureté de surface du vernis obtenu à partir des enductions composites selon l'invention. Cependant, cette augmentation n'est pas automatique et elle peut varier selon la nature des vernis et des charges minérales.

20 **VII-3 Résultats de propriétés antistatiques :**

La demanderesse a également observé des propriétés antistatiques remarquables pour nombre de surfaces et de films obtenus selon l'invention.

Pour évaluer les propriétés antistatiques d'un film, on a utilisé l'appareil commercialisé par Electro-Tech Systems Inc., modèle SDM406B et effectué les mesures sur des échantillons de films de 9cm x 14 cm. Le principe de cette mesure consiste à mesurer la charge initiale de l'échantillon, à appliquer ensuite une tension de 5 kV de manière à "charger" l'échantillon, et à mesurer ensuite le temps, exprimé en secondes, que met la charge formée pour se dissiper ( "decay time" en anglais).

10 On a obtenu les résultats suivants avec les résines acryliques :

Essai	Résine	Charge minérale	Temps de décharge (s)
E6	Acrylique	3% Cloisite Na+ (8000 t/min)	> 60
E6'	Acrylique	2% Cloisite Na+ (3000 t/min)	< 0,01
E6''	Acrylique	2% Cloisite Na+ Gonflement naturel	> 60
E7	Acrylique	Laponite JS (5%)	0,025
E7'	Acrylique	Laponite JS (2%)	3,5
T5 comparatif	Acrylique	néant	> 50

Conclusion : les dispersions selon l'invention peuvent conférer à un film des propriétés antistatiques remarquables. Quand on sait l'importance de cette propriété dans la fabrication et l'utilisation des films plastiques, compte tenu des inconvénients de l'électricité statique, il s'agit là d'un enseignement d'une grande importance pratique. A 5 titre d'exemple, les films revêtus de vernis acrylique selon l'invention sont environ 5000 fois moins "statiques" que les films revêtus du même vernis témoin.

Cependant, la comparaison des essais E6 et E6' montre qu'une certaine composition optimum dans une application au regard d'une propriété spécifique, ne l'est pas nécessairement pour d'autres applications. Autrement dit, la composition d'une dispersion et les conditions de fabrication correspondantes peuvent être optimum pour une application donnée et pas pour une autre. Cependant, les recherches de la demanderesse ayant montré l'influence de la nature et de la teneur en charge minérale, et du niveau de cisaillement, il est facile, à l'aide de quelques essais, de déterminer les 10 15 conditions optimum pour n'importe quelle charge minérale ou n'importe quel solvant.

#### VII-4 Résultats de résistance thermique

On a mesuré la température à laquelle un film F comprenant une enduction E selon l'invention sur un support P se scelle sur lui-même, à l'aide du dispositif selon les figures 20 9a et 9b.

Pour cela, après avoir introduit un pliage accordéon de ce film F entre les mors chauffants (40) de 20x30 mm<sup>2</sup>, on exerce une force de 180 N entre mors chauffants (40) pendant 2 s, et on a noté la température à laquelle le film se scelle sur lui-même ou à laquelle il colle aux mors de scellage.

25 On a obtenu les résultats suivants qui indiquent les écarts de température de scellage des enductions obtenues selon les essais E de l'invention par rapport aux vernis témoins T :

Essai	Résine	Charge minérale	Température de scellage	$\Delta T = E - T$
<b>E8</b>	Vinylique	Cloisite 30B	100°C	+30 °C
<b>T6 témoin</b>	Vinylique	néant	70°C	
<b>E9</b>	Nitrocellulosique	Cloisite 30B sur S = PET	170°C	+20°C
<b>T7 témoin</b>	Nitrocellulosique	néant	150°C	
<b>E6</b>	Acrylique	Cloisite Na <sup>+</sup>	145°C	+45°C
<b>E7</b>	Acrylique	Laponite JS*	120°C	+ 30°C
<b>T5 témoin</b>	Acrylique	néant	90°C	

5 Comme observé par la demanderesse, cette augmentation de la résistance thermique conduit notamment à une limitation du jaunissement du film ou du décor imprimé, de sorte qu'elle est avantageuse en particulier lorsque, dans le cas d'un emballage dont une partie est soumise à une thermoscellage, il importe d'éviter la dégradation de son aspect.

#### VII-5 Résultats de porosité

10 On a fait des essais de porosité du vernis vinylique V, déjà utilisé, sur une feuille d'aluminium Al, ce type de matériau composite étant utilisé pour l'emballage de certaines pâtes fromagères. Un vernis d'accrochage vinylique AV du commerce a été également utilisé, de sorte le matériau multicouche obtenu peut être représenté symboliquement par "Al/AV/V".

15 On a fait des essais en appliquant sur feuille d'aluminium par enduction les dispersions nanocomposites selon l'invention – dispersions D4 à base de vernis vinylique V et D4' à base de vernis d'accrochage vinylique AV, les deux dispersions étant à 3% en poids de Cloisite 30B, de manière à former diverses combinaisons de matériaux comme indiqué ci-après, et notamment Al/E8'/E8, les enductions E8 et E8' étant obtenues respectivement à partir des dispersions D4 et D4'.

Pour mesurer la porosité, on a utilisé le test et dispositif représenté aux figures 10a et 10b qui visualise les points de porosité des vernis de la manière suivante : une feuille de papier buvard (52) saturée en une solution aqueuse et nitrique de sulfate de cuivre est placée sur la couche de vernis vinylique V, une plaque de cuivre (51) est placée sur ce buvard et une tension de 1,5 volt est appliquée entre la plaque de cuivre et la feuille d'aluminium, de sorte que chaque porosité du vernis donnera lieu à une électrolyse localisée conduisant à un dépôt de cuivre formant un point sombre. On compte le nombre de points pour une surface de 50 cm<sup>2</sup> de vernis.

Type de composite	Epaisseur des couches (μm)	Nombre de points
Al / AV	3,3 +/- 0,3	460 +/- 20
Al / V	3,4 +/- 0,3	66 +/- 18
Al / E8'	3,6 +/- 0,3	134 +/- 6
Al / E8	4,6 +/- 0,5	50 +/- 10
Al / AV / V	(2,74 +/- 0,3) / (3,32 +/- 0,3)	16,5 +/- 1,5
Al / E8' / E8	(3,37 +/- 0,4) / (2,90 +/- 0,3)	4,0 +/- 2,9

10

On constate qu'à épaisseur sensiblement constante, la porosité du vernis est divisée environ par quatre, ce qui constitue une diminution considérable de la porosité.

15

Par ailleurs, on a mesuré pour les deux derniers types de composite le coefficient de glissement :

Type de composite	Coefficient statique	Coefficient dynamique
Al / AV / V	0,61 +/- 0,03	0,43 +/- 0,01
Al / E8' / E8	0,48 +/- 0,03	0,32 +/- 0,02

20

Les coefficients de glissement sont donc réduits dans ce cas de 20% environ. Ce résultat est sans doute en relation avec la rugosité : l'amplitude de rugosité en μm est typiquement inférieure à 0,5 μm pour un vernis standard, alors qu'elle peut aller de 1 à 3 μm pour une couche de vernis formée par enduction à partir d'une dispersion selon l'invention. Selon les applications, de telles caractéristiques seront avantageuses ou non.

On a également fait un essai avec un composite du type A1 / E11'/E11, l'enduction E11 étant formée à partir de la dispersion D7 (hors invention) et le vernis vinylique V, et l'enduction E11' étant analogue à la dispersion D7, mais formée avec le vernis d'accrochage AV. On n'a pas obtenu d'amélioration par rapport au composite de 5 référence A1 /AV / V mentionné précédemment.

#### VII-6 Résultats de propriétés mécaniques

Les films de PET ou OPP enduits d'un vernis standard ou d'une dispersion formée selon l'invention à partir du même vernis ont été testés comparativement quant aux propriétés 10 mécaniques de chacun de leurs constituants.

A titre d'exemple, voir ci-après les résultats de l'essai E6' correspondant à l'enduction d'un film PET de 55 µm d'épaisseur avec une couche de 3 µm d'épaisseur formée par enduction à partir d'une dispersion nanocomposite D2'.

Constituant	Module d'Young (MPa)	Contrainte à la rupture (MPa)	Allongement(%)
film PET	4149	119,4	50,4
Vernis VA	5462	179,5	37,2
E6'	5751	175	31,4

15

#### AVANTAGES DE L'INVENTION

Le procédé de fabrication selon l'invention présente de nombreux avantages :

- d'une part, c'est un procédé de fabrication d'enductions nanocomposites, qui vise donc 20 à recouvrir un support quelconque, qu'il soit sous forme de film ou bande mince ou sous forme d'objet, en vue de lui conférer des propriétés particulières. Ce procédé présente donc un champ d'application potentiellement immense, notamment dans le domaine de l'emballage.
- d'autre part, c'est un procédé facile à mettre en œuvre par l'homme du métier, notamment en partant des vernis standards, et à l'aide d'équipements usuels et peu coûteux, et sans surcoût de fabrication notable ni investissement spécifique, ce qui 25 renforce encore les possibilités d'application du procédé,

- en outre, ce procédé a permis d'obtenir des performances inégalées, comme cela a été démontré par exemple en ce qui concerne la barrière aux gaz lorsqu'on utilise une résine à base d'EVOH,

- enfin, ce procédé a permis d'obtenir de nouvelles propriétés avantageuses, de sorte que, 5 grâce à l'enseignement de l'invention, l'homme du métier est à même de mieux résoudre certains problèmes ou de les résoudre à un coût moindre, ou encore de résoudre de nouveaux problèmes, en proposant de nouveaux produits comprenant sur tout ou partie de leur surface une enduction E selon l'invention.

## 10 LISTE DES REPERES ET SYMBOLES UTILISES :

Concentration en CM dans la dispersion C.....	C1
Concentration maximale en CM dans la dispersion C....	C1 <sub>MAX</sub>
Concentration en CM dans la dispersion D.....	C1'
Concentration en CM dans la couche E.....	C <sub>1</sub>
15 Concentration en résine R dans la dispersion D....	C2
Concentration en résine R dans la couche E.....	C <sub>2</sub>
Charge minérale.....	CM
Dispersion nanoparticulaire (=S+CM exfoliée).....	C
Dispersion nanocomposite (=C+R).....	D
20 Distance interlamellaire initiale.....	D <sub>I</sub>
Distance interlamellaire finale.....	D <sub>I</sub> <sub>F</sub>
Enduction / Couche formée à partir de la dispersion D (=D-S)....	E
Epaisseur d'une particule ou feuillet de la CM.....	E <sub>C</sub>
Epaisseur de la couche E.....	E <sub>E</sub>
25 Epaisseur du film F.....	E <sub>F</sub>
Epaisseur du support P.....	E <sub>P</sub>
Film (= P/ E).....	F
Longueur des feuillets Mo, M de la charge minérale....	Lo,L
Feuillets de la charge minérale.....	Mo,M
30 Support .....	P
Résine.....	R

Solvant.....	S
Durée de l'exfoliation de la CM à l'étape a).....	T1
Durée de la dispersion de la résine R à l'étape b).....	T2
Température de dispersion de la résine R.....	T
5 Vitesse de cisaillement en $s^{-1}$ .....	$\gamma$
Vitesse de cisaillement standard .....	$\gamma_{ST}$
Vitesse de cisaillement maximum à l'étape a).....	$\gamma_{MAX}$
Vitesse de cisaillement minimum à l'étape a) .....	$\gamma_{MIN}$
Viscosité dynamique en mPa.s.....	$\eta$
10 Dispositif d'exfoliation pour former la dispersion C.....	1
Réacteur.....	10
Turax ®.....	11
Tête du Turax.....	110
Partie fixe.....	111
15 Partie tournante.....	112
Dispositif pour former la dispersion D.....	2
Réacteur thermostaté.....	20
Appareil de dispersion.....	21
Dispositif pour former la couche E d'enduction sur P.....	3
20     Dérouleur de film support P.....	30
Rouleaux d'enduction .....	31
Sécheur.....	32
Enrouleur de film F (=P+E).....	33
Dispositif de thermoscellage.....	4
25     Mors de thermoscellage.....	40
Dispositif pour évaluer la porosité.....	5
Générateur ou Pile de 1,5 V.....	50
Plaque de cuivre (cathode).....	51
Papier buvard imprégné d'eau+CuSO <sub>4</sub> .....	52
30     Enduction E (vernis V+accrochage AV) sur feuille Al...	53

## REVENDICATIONS

1. Procédé de fabrication d'une dispersion nanocomposite, comprenant un solvant, une résine dispersable ou soluble dans ledit solvant et une charge minérale nanoparticulaire à base d'un phyllosilicate à l'état exfolié, dispersion nanocomposite destinée à être appliquée sur un support pour former, typiquement par enduction et après élimination dudit solvant, une couche nanocomposite comprenant ladite résine servant de matrice filmogène pour ladite charge minérale à l'état exfolié, procédé dans lequel :
  - a) on disperse, typiquement sous une vitesse de cisaillement  $\gamma < \gamma_{MAX}$  obtenue à l'aide d'un moyen d'exfoliation, ladite charge minérale dans ledit solvant à une concentration  $C1 < C1_{MAX}$ , typiquement comprise entre 1 et 10% en poids, et avec une viscosité  $\eta < \eta_{MAX}$ , pendant un temps  $T1$  nécessaire pour exfolier au moins 50 % en poids de ladite charge minérale, de manière à obtenir une dispersion nanoparticulaire de feuillets exfoliés, ladite charge minérale ayant été préalablement sélectionnée en fonction dudit solvant, la vitesse de cisaillement maximum  $\gamma_{MAX}$ , la concentration maximum  $C1_{MAX}$ , et, en conséquence, la viscosité maximum  $\eta_{MAX}$ , ayant été préalablement déterminés de manière à obtenir, de préférence avec une productivité élevée, une dispersion nanoparticulaire fluide comprenant des feuillets exfoliés de facteur de forme moyen  $L/E_C$  élevé et proche du facteur de forme  $L_0/E_C$  des feuillets de la charge minérale initiale,  $L_0$  étant la plus grande dimension des feuillets dans la charge minérale initiale et  $E_C$  leur épaisseur.
  - b) à l'aide éventuellement d'un moyen de dispersion, on incorpore ensuite à ladite dispersion nanoparticulaire ladite résine, à une concentration  $C2$  comprise entre 10 et 60% en poids par rapport à ladite dispersion nanocomposite, pendant un temps  $T2$  nécessaire pour qu'au moins 95% en poids de ladite résine soit dispersée, avec une taille particulaire inférieure à l'épaisseur de ladite couche nanocomposite, soit typiquement inférieure à  $5\mu\text{m}$ , de manière à former ladite dispersion nanocomposite, de manière à avoir  $C2/C1$  compris entre 1 et 60,  $C1$  étant la concentration pondérale de ladite charge minérale dans ladite dispersion nanocomposite,

2. Procédé selon la revendication 1 dans lequel ladite charge minérale est un phyllosilicate naturel ou synthétique, traité chimiquement ou non.
3. Procédé selon la revendication 2 dans lequel ledit phyllosilicate est un phyllosilicate naturel ou artificiel traité chimiquement et comprenant comme agent d'intercalation, soit des ions ammonium quaternaires substitués par des chaînes alkyles, dans le cas d'un solvant organique apolaire, soit des ions ammonium quaternaires substitués par des chaînes alkyles typiquement hydroxylées dans le cas où ledit solvant serait un solvant organique polaire, soit des ions alcalins, typiquement  $\text{Na}^+$ , lorsque ledit solvant est de l'eau ou une solution aqueuse d'un solvant organique polaire.
4. Procédé selon une quelconque des revendications 1 à 3 dans lequel ladite charge minérale est sous la forme d'une poudre de granulométrie telle que le diamètre moyen des agglomérats formant ladite poudre soit centré entre 5 et 50  $\mu\text{m}$ .
5. Procédé selon une quelconque des revendications 1 à 4 dans lequel ledit moyen d'exfoliation est choisi parmi les disperseurs, typiquement à turbine, permettant d'obtenir une vitesse de cisaillement  $\gamma$  comprise entre une valeur maximale  $\gamma_{\text{MAX}}$  de 15000  $\text{s}^{-1}$  et une valeur minimale  $\gamma_{\text{MIN}}$  de 1000  $\text{s}^{-1}$ , de manière à limiter le risque de briser les feuillets ou nanoparticules exfoliées M, et ainsi à avoir un facteur de forme  $L/E_c$  généralement le plus élevé possible, avec un rapport moyen  $L/L_0$  nettement supérieur à 0,5, et de préférence supérieur à 0,7, tout en assurant une vitesse d'exfoliation élevée typiquement avantageuse dans un procédé industriel.
6. Procédé selon une quelconque des revendications 1 à 5 dans lequel ladite vitesse de cisaillement  $\gamma$  est comprise entre  $0,3 \cdot \gamma_{\text{MAX}}$  et  $0,9 \cdot \gamma_{\text{MAX}}$  et de préférence entre  $0,4 \cdot \gamma_{\text{MAX}}$  et  $0,6 \cdot \gamma_{\text{MAX}}$ .
7. Procédé selon une quelconque des revendications 1 à 6 dans lequel ladite concentration  $C_1$  est comprise entre  $0,50 \cdot C_{1\text{MAX}}$  et  $0,95 \cdot C_{1\text{MAX}}$  et dans lequel  $C_{1\text{MAX}}$  est compris entre 1 et 10% en poids.

8. Procédé selon une quelconque des revendications 1 à 7 dans lequel le temps T1 est compris entre 10 min et 60 min.

5 9. Procédé selon une quelconque des revendications 1 à 8 dans lequel ledit solvant est un solvant, ou un mélange de solvants miscibles entre eux, typiquement éliminable par évaporation, choisi parmi : des solvants organiques à moins de 6 atomes de carbone tels que alcools, cétones, esters ou éthers pour les solvants polaires, ou des solvants à moins de 9 atomes de carbone tels qu'hydrocarbures aliphatiques, alicycliques ou aromatiques pour les solvants non polaires, l'eau ou des solutions aqueuses de ces solvants organiques, des solvants organiques sous forme de monomères ou d'oligomères 10 réticulables typiquement par irradiation.

10 10. Procédé selon une quelconque des revendications 1 à 9 dans lequel ladite résine est 15 une résine thermoplastique filmogène choisie parmi :

- une résine à base d'EVOH, lorsqu'il s'agit d'obtenir une couche barrière aux gaz ou aux arômes, sur la face intérieure ou extérieure dudit support,  
- un vernis, typiquement vinylique, acrylique ou nitrocellulosique, lorsqu'il s'agit notamment de protéger la face intérieure ou extérieure dudit support, notamment lorsque 20 ledit support une feuille d'aluminium ou de papier ou un film de matière thermoplastique, que ledit support soit est imprimé ou non,  
- un adhésif destiné à assembler ledit support à un support auxiliaire,  
- une encres ou une peinture,  
ladite résine étant soit sous forme d'une poudre, soit d'une composition liquide, soluble 25 ou dispersable dans ledit solvant.

11. Procédé selon une quelconque des revendications 1 à 10 dans lequel les étapes a) et/ou b) sont mises en oeuvre en continu ou en discontinu.

30 12. Procédé selon une quelconque des revendications 1 à 11 dans lequel, à l'issue de l'étape a), ladite dispersion nanoparticulaire est traitée de manière à éliminer les agrégats

de charge minérale éventuellement présents, et de taille supérieure à l'épaisseur de ladite couche composite, soit typiquement 5  $\mu\text{m}$ , en soumettant par exemple ladite dispersion à des ultrasons, ou encore en filtrant ou en centrifugeant ladite dispersion nanoparticulaire.

5

13. Procédé selon une quelconque des revendications 1 à 12 dans lequel ladite charge minérale comprend entre ses feuillets des ions ammonium quaternaire  $\text{N}^+R_1R_2R_3R_4$ , et dans lequel, à l'étape a) de dispersion, on incorpore audit solvant un solvant auxiliaire à 0,5 à 10 % en poids, et de préférence de 1 à 5% en poids, par rapport audit solvant, ledit solvant auxiliaire étant choisi avec un paramètre de solubilité  $\delta_S$  au moins égal à  $\delta_C - 1$ ,  $\delta_C$  étant le paramètre de solubilité, typiquement calculé, dudit ion ammonium quaternaire, lesdits paramètres de solubilité  $\delta_S$  et  $\delta_C$  étant exprimés en  $\text{MPa}^{1/2}$ .

10

15

14. Utilisation du procédé selon une quelconque des revendications 1 à 13 pour transformer tout vernis ou enduction standard, comprenant un solvant S et une résine R, en composition ou dispersion nanaocomposite.

20

15. Dispersion nanocomposite obtenue selon une quelconque des revendication 1 à 14 dans laquelle la concentration C1 en charge minérale est comprise entre 0,5% et 5% en poids, et dans laquelle la concentration C2 en résine est comprise entre 10% et 60% en poids, ladite dispersion présentant une viscosité inférieure à 250  $\text{mPa.s}$  sous cisaillement de  $100 \text{ s}^{-1}$ , de manière à pouvoir être applicable sur un substrat en bobine, par enduction, typiquement au rouleau ou par pulvérisation.

25

16. Procédé d'enduction d'un support par la dispersion nanocomposite selon la revendication 15 dans lequel :

1- on traite éventuellement la surface dudit support sur laquelle une couche de ladite dispersion nanocomposite doit être appliquée,

2- puis on applique, typiquement par enduction ou par pulvérisation, de manière repérée ou non, une couche de ladite dispersion nanocomposite comprenant ladite résine et

30

ladite charge minérale exfoliée, après l'avoir éventuellement diluée avec ledit solvant ou un solvant miscible audit solvant et/ou lui avoir incorporé éventuellement des additifs, 3- et on élimine ledit solvant, et on polymérisé éventuellement ladite résine, de manière à obtenir une couche ou enduction E nanocomposite d'épaisseur typiquement comprise 5 entre 1 et 5  $\mu\text{m}$  et à une teneur pondérale  $C_1$  en charge minérale et une teneur pondérale  $C_2$  en résine, avec  $C_1/C_2 = C'1/C2$  et  $C_1+C_2$  au moins égal à 80%.

17. Procédé selon la revendication 16 dans lequel ledit support est constitué par, ou comprend, un film plastique ou une feuille métallique, typiquement d'aluminium, ou du papier, typiquement en bande, et dans lequel les étapes 1 à 3 du procédé sont mises en oeuvre en continu avec défilement de ladite bande.

18. Procédé selon la revendication 16 dans lequel ledit support est la surface intérieure et/ou extérieure d'un objet ou d'un récipient en matière plastique ou métallique, typiquement en aluminium, la surface intérieure et/ou extérieure de chaque objet ou récipient étant traitée selon les étapes 1 à 3 du procédé d'enduction.

19. Procédé selon la revendication 18 dans lequel ledit récipient est choisi parmi : les bouteilles, les tubes, les pots, les boîtes, les boîtes-boisson, les aérosols, les barquettes, 20 les flacons, les bouchons et les capsules de bouchage ou de surbouchage.

20. Procédé selon une quelconque des revendications 16 à 19 dans lequel ledit support comprend une matière plastique choisie les polyoléfines (PE, PP) ou copolymères oléfiniques (EAA, EVA, EMA, EBA, résine ionomère, etc....), des polyesters (PET, 25 PBT), PS.

21. Procédé selon une quelconque des revendications 16 à 20 dans lequel on traite la surface dudit support en appliquant sur cette surface une couche d'accrochage ou primaire.

22. Procédé selon la revendication 21 dans lequel ladite couche d'accrochage ou primaire comprend une résine choisie parmi un PU, un PEI.

23. Procédé selon une quelconque des revendications 16 à 22 dans lequel ladite couche 5 nanocomposite est une couche de surface ou une couche intérieure, ladite couche intérieure étant comprise entre ledit support et une autre couche la recouvrant.

24. Substrat enduit obtenu selon le procédé d'une quelconque des revendications 16 à 23 dans lequel ladite résine est une résine EVOH.

10

25. Substrat enduit obtenu selon le procédé d'une quelconque des revendications 16 à 23 dans lequel ladite résine est une résine vinylique.

15

26. Substrat enduit obtenu selon le procédé d'une quelconque des revendications 16 à 23 dans lequel ladite résine est une résine acrylique.

27. Substrat enduit obtenu selon le procédé d'une quelconque des revendications 16 à 23 dans lequel ladite résine est une résine nitrocellulosique.

20

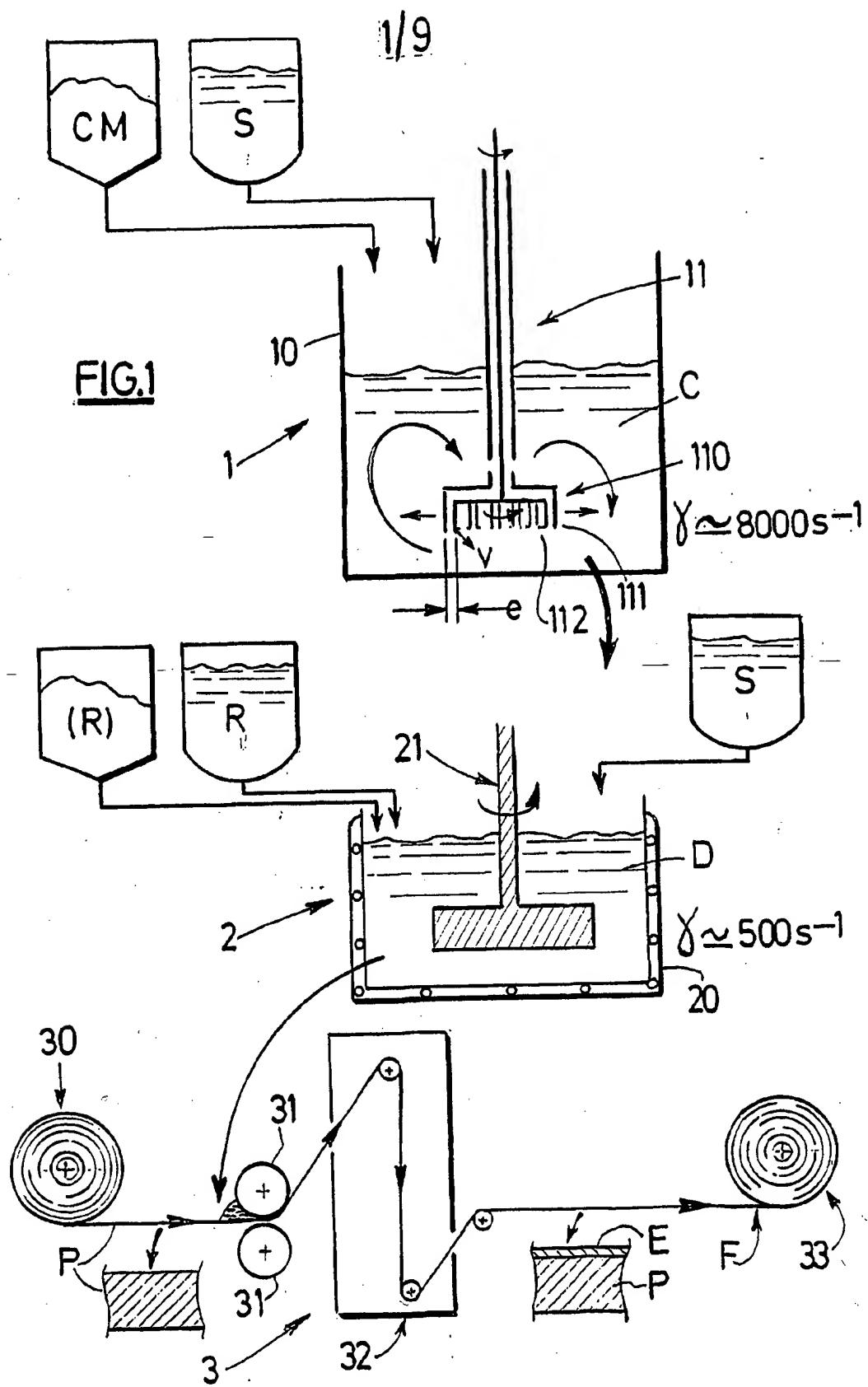
28. Substrat enduit obtenu selon le procédé d'une quelconque des revendications 16 à 23 dans lequel ladite résine est une résine thermoplastique ou thermodurcissable.

25

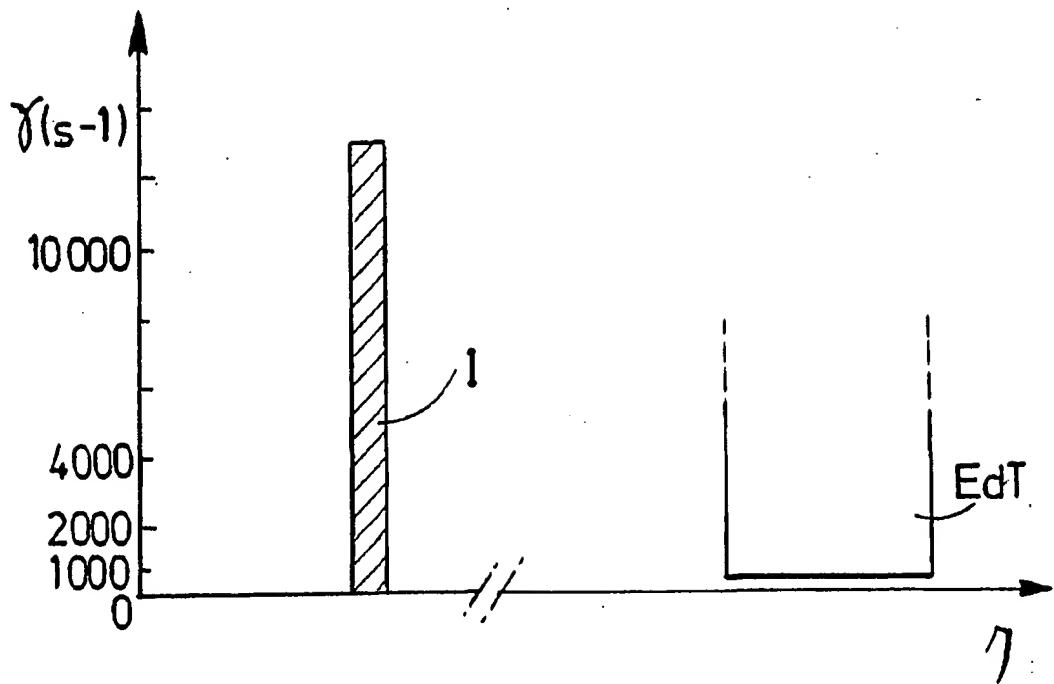
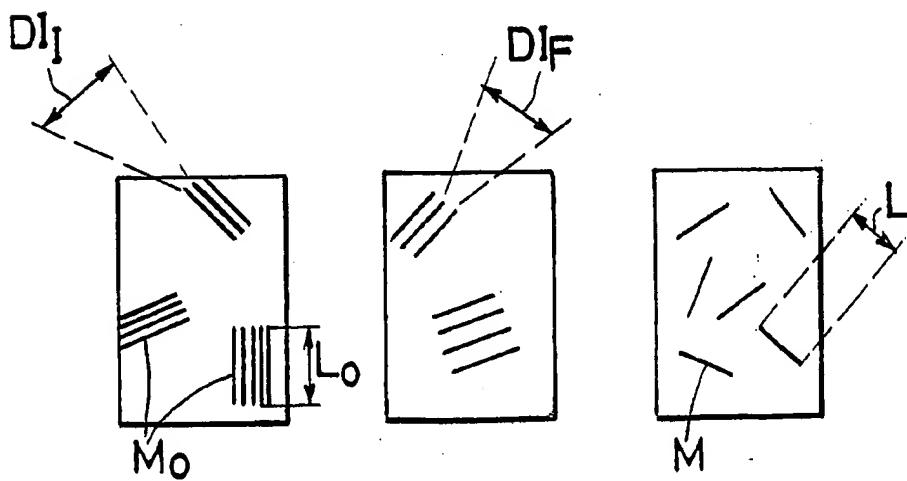
29. Substrat enduit selon une quelconque des revendications 24 à 28 comprenant comme support un film en matière thermoplastique d'épaisseur comprise entre 10 et 200 µm, et une enduction nanocomposite E de surface, de manière à conférer audit support des propriétés antistatiques, et/ou de barrière élevée aux gaz, et/ou de dureté de surface élevée, et/ou de résistance thermique élevée, et/ou de porosité faible.

30

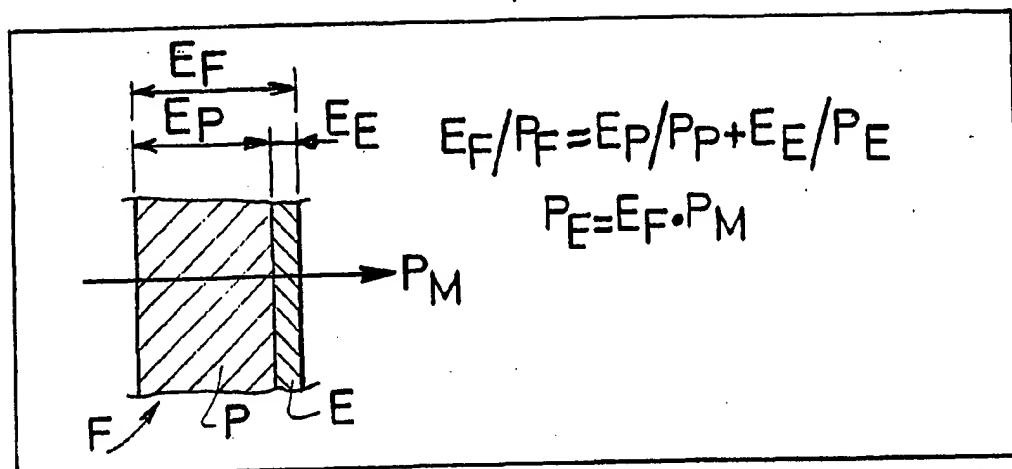
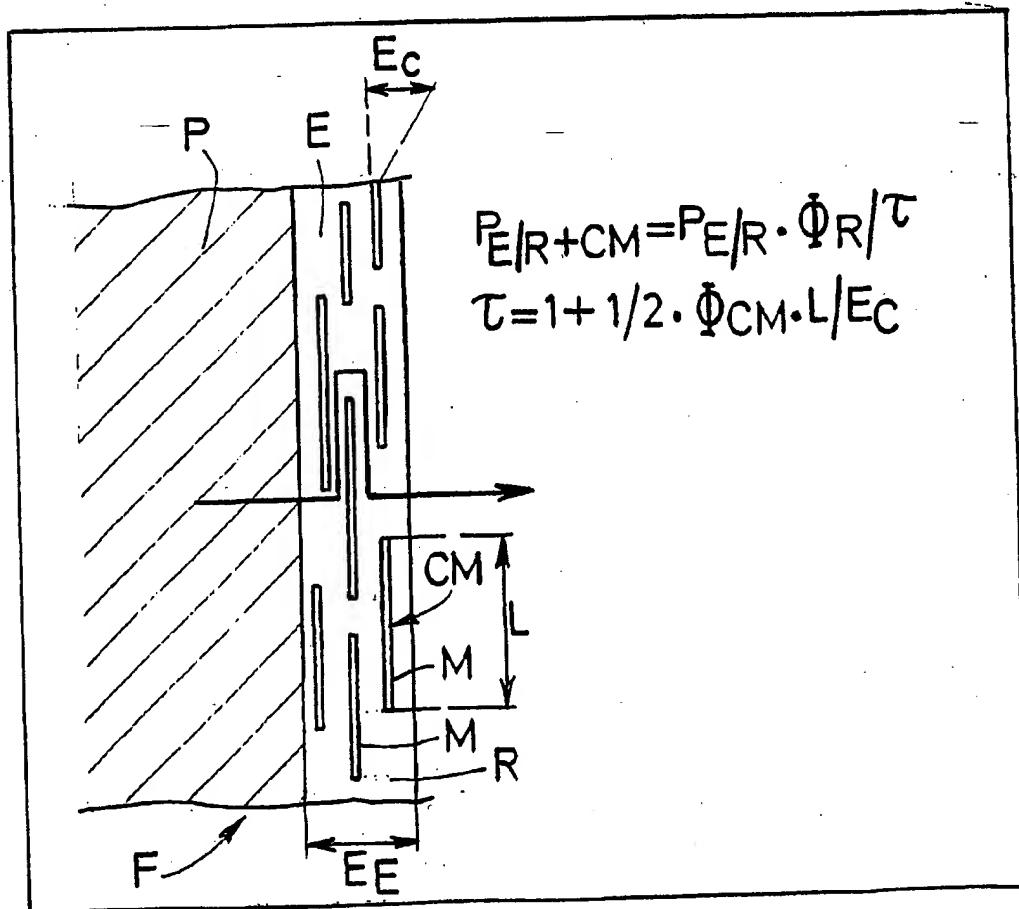
30. Substrat selon la revendication 29 comprenant une impression, et dans lequel ladite enduction nanocomposite recouvre ladite impression, de manière à conférer audit substrat imprimé une résistance thermique élevée.



2/9

FIG.2FIG.3aFIG.3bFIG.3c

3/9

FIG.4FIG.5

4/9

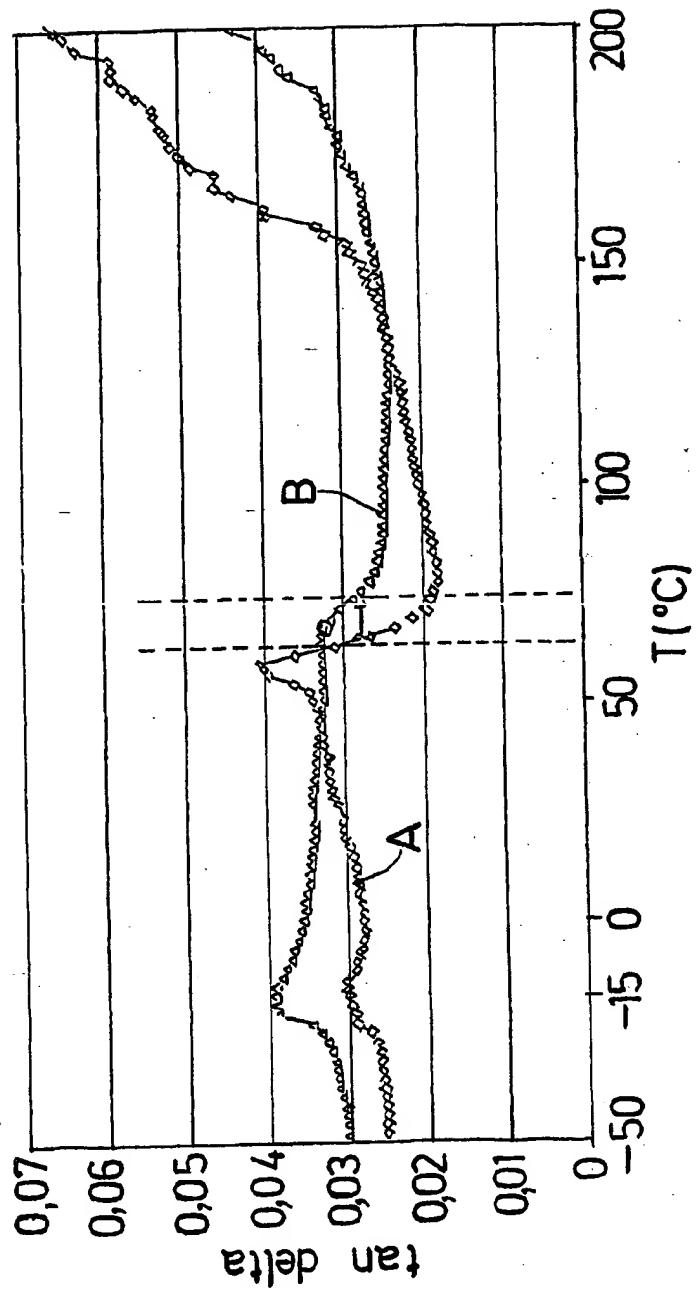


FIG.6

5/9

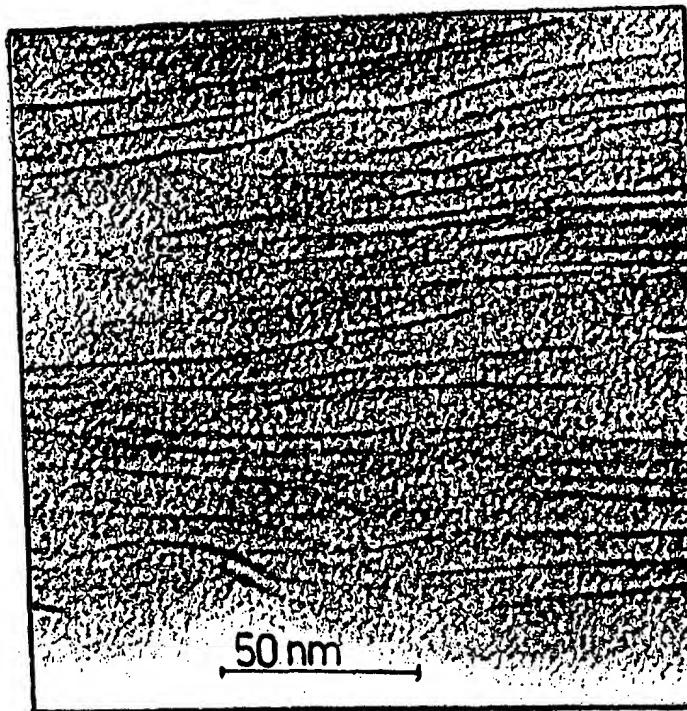


FIG.7a

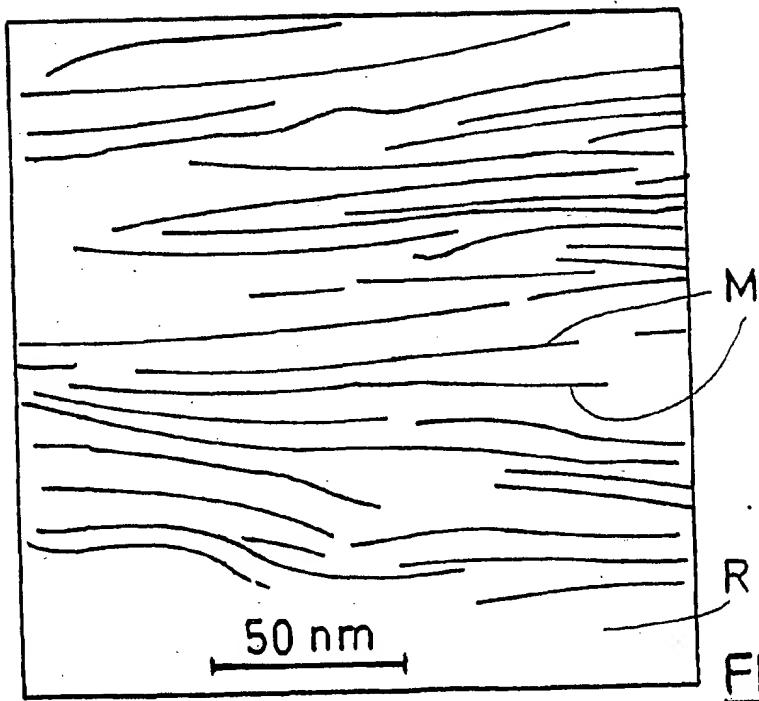
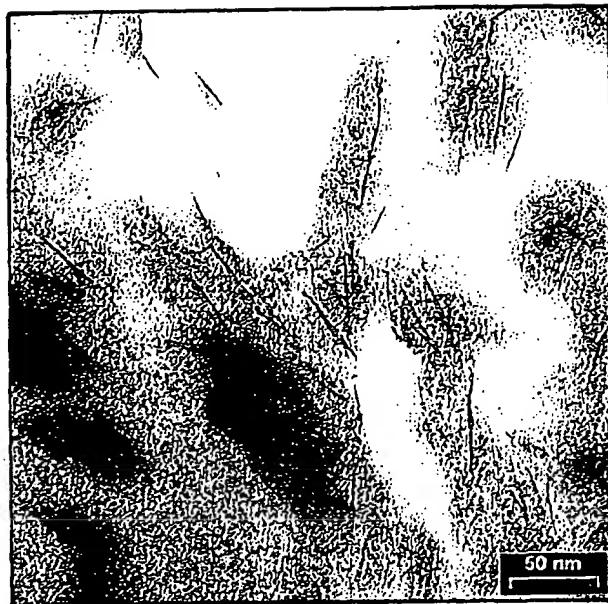
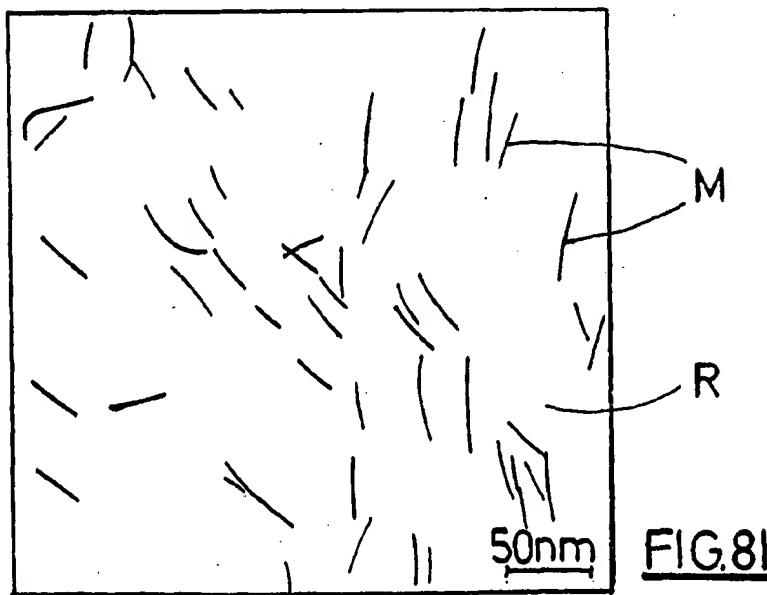
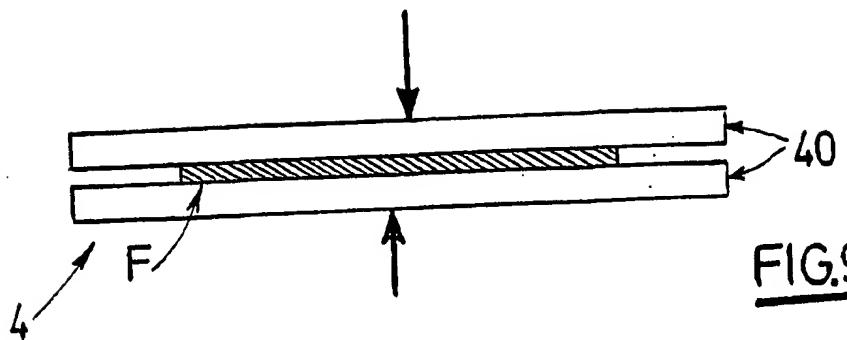
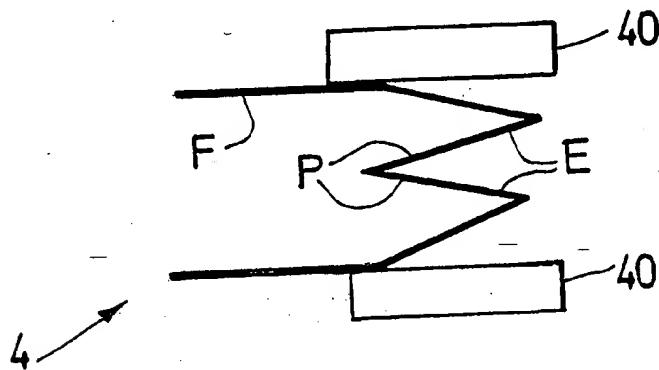
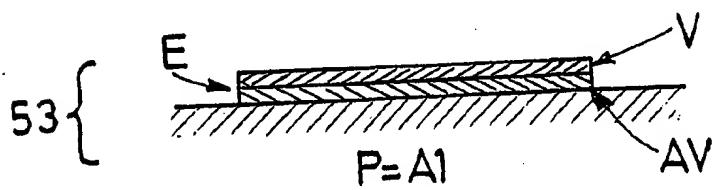
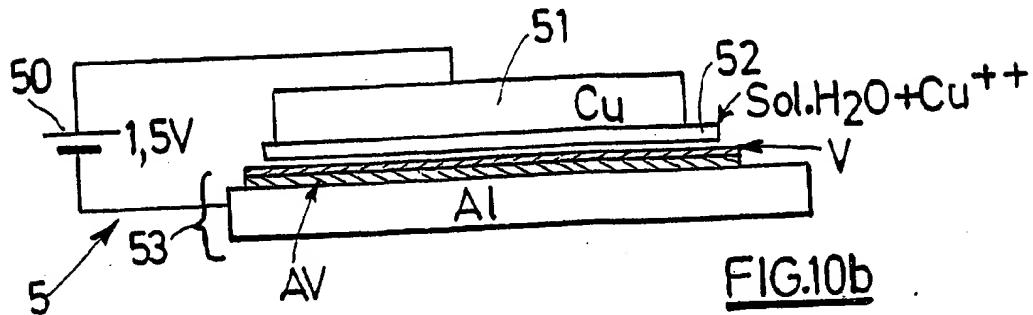


FIG.7b

6/9

FIG.8aFIG.8b

7/9

FIG.9bFIG.9aFIG.10aFIG.10b

8/9

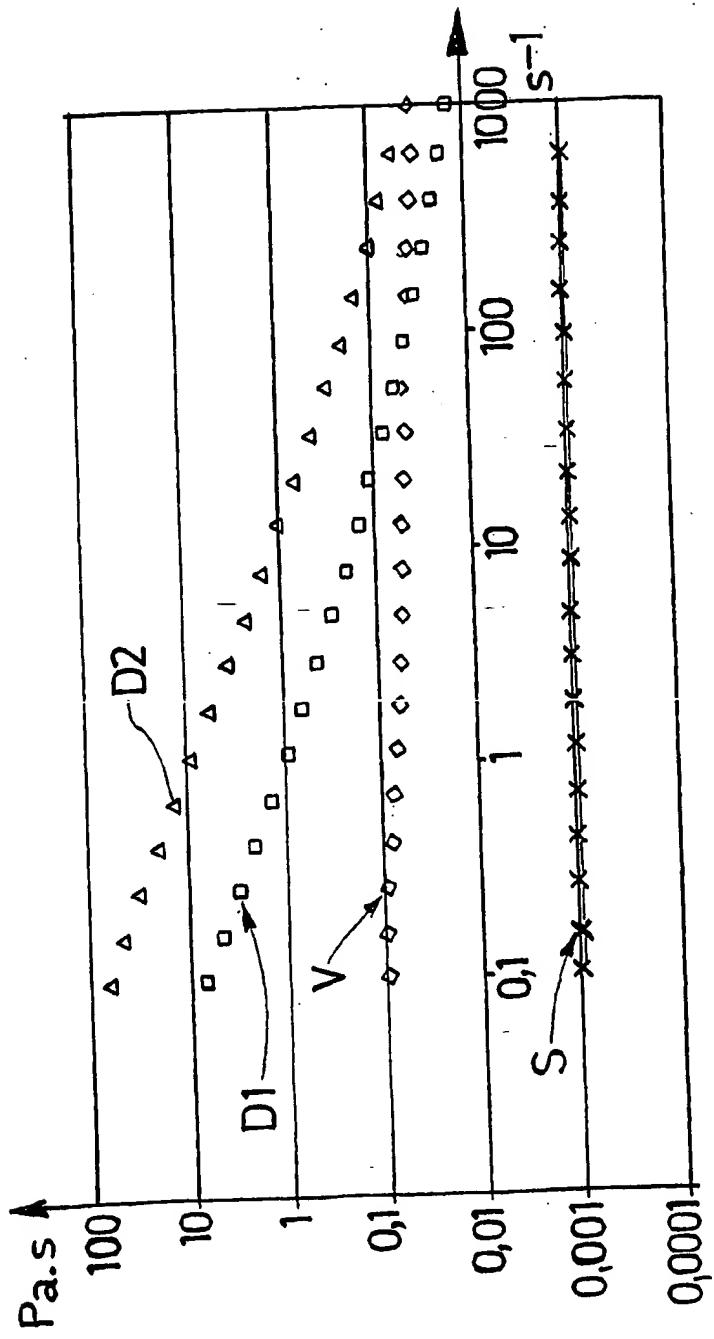


FIG.11

9/9

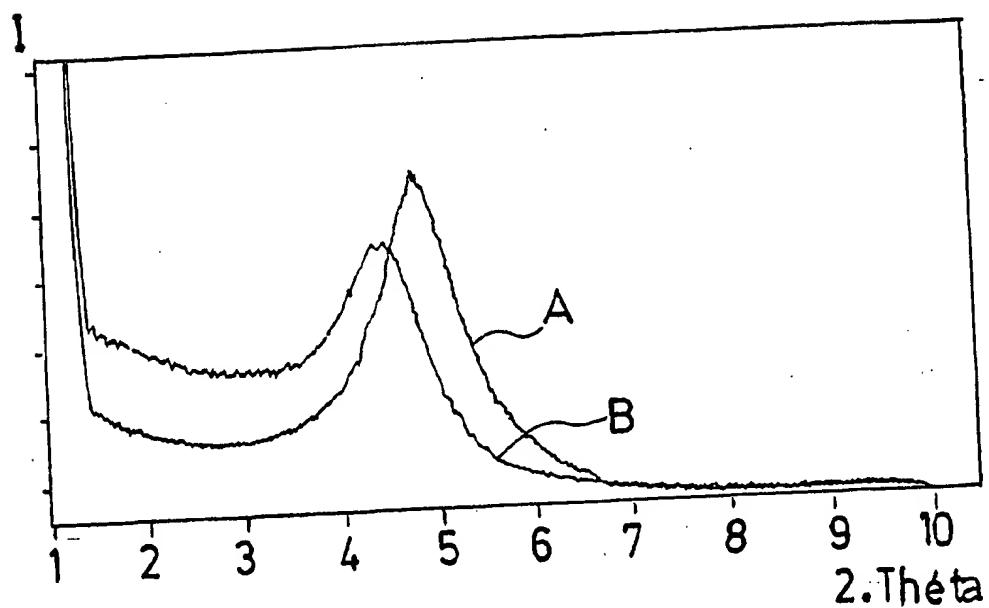


FIG.12a

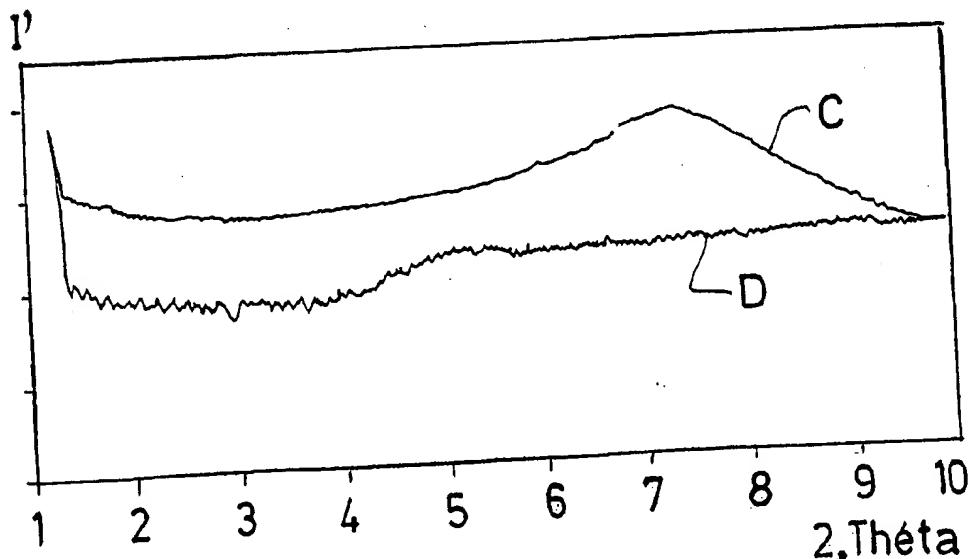


FIG.12b

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/FR 02/00866

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
 IPC 7 C08J3/205 C01B33/40 C08J7/04

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
 IPC 7 C08J C01B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	GB 1 469 710 A (IZAWA T;DAIMON N) 6 April 1977 (1977-04-06) cited in the application	1-3,10, 11,15, 16,28 1-30
Y	page 4, line 80 - line 104 page 6, line 1 - line 27 examples 1,2 claims 1,2,5-7,10	
X	WO 00 40404 A (MOBIL OIL CORP) 13 July 2000 (2000-07-13) cited in the application	15-17, 20-22, 25,26, 28,29 1-30
Y	page 5, line 1 - line 24 page 6, line 11 -page 8, line 14 table 1 claims 1,2,4-9	
		-/-

 Further documents are listed in the continuation of box C. Patent family members are listed in annex.

## \* Special categories of cited documents :

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the International filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the International filing date but later than the priority date claimed

\*T\* later document published after the International filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

\*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

\*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

\*&amp;\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the International search

Date of mailing of the International search report

12 July 2002

23/07/2002

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
 NL - 2280 HV Rijswijk  
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
 Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Hallemesch, A

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int. onal Application No.

PCT/FR 02/00866

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 518 647 A (ICI PLC) 16 December 1992 (1992-12-16) cited in the application claims 1-5, 7, 10 page 3, line 19 - line 27 page 3, line 52 - line 56 page 6, line 16 - line 17 examples 1, 2 ---	16, 17, 20-23, 28, 29
X	WO 00 49072 A (DU PONT) 24 August 2000 (2000-08-24) cited in the application claims 1-9 page 5, line 9 - line 28 page 6, line 16 - line 22 page 23, line 19 -page 25, line 35 ---	1-3, 15-20, 24-29

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
Information on patent family members

International Application No  
PCT/FR 02/00866

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
GB 1469710	A 06-04-1977	JP	943565 C	15-03-1979
		JP	50002698 A	11-01-1975
		JP	53020959 B	29-06-1978
		DE	2423197 A1	28-11-1974
		US	3936383 A	03-02-1976
WO 0040404	A 13-07-2000	AU	2020900 A	24-07-2000
		WO	0040404 A1	13-07-2000
EP 0518647	A 16-12-1992	AT	147089 T	15-01-1997
		AU	648673 B2	28-04-1994
		AU	1821392 A	17-12-1992
		BR	9202251 A	02-02-1993
		CA	2071058 A1	15-12-1992
		CN	1069988 A ,B	17-03-1993
		DE	69216303 D1	13-02-1997
		DE	69216303 T2	15-05-1997
		DK	518647 T3	16-06-1997
		EP	0518647 A1	16-12-1992
		ES	2096722 T3	16-03-1997
		JP	3103847 B2	30-10-2000
		JP	5177782 A	20-07-1993
		KR	202041 B1	15-06-1999
		US	5571614 A	05-11-1996
WO 0049072	A 24-08-2000	AU	4166900 A	04-09-2000
		BR	0009526 A	27-11-2001
		CN	1340076 T	13-03-2002
		EP	1157062 A1	28-11-2001
		NZ	514084 A	28-09-2001
		TR	2001.02387 T2	21-12-2001
		WO	0049072 A1	24-08-2000

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

De : Internationale No :  
PCT/FR 02/00866

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE  
CIB 7 C08J3/205 C01B33/40 C08J7/04

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTÉ

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)  
CIB 7 C08J C01B

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	GB 1 469 710 A (IZAWA T;DAIMON N) 6 avril 1977 (1977-04-06) cité dans la demande	1-3, 10, 11, 15, 16, 28 1-30
Y	page 4, ligne 80 - ligne 104 page 6, ligne 1 - ligne 27 exemples 1, 2 revendications 1, 2, 5-7, 10	
X	WO 00 40404 A (MOBIL OIL CORP) 13 juillet 2000 (2000-07-13) cité dans la demande	15-17, 20-22, 25, 26, 28, 29
Y	page 5, ligne 1 - ligne 24 page 6, ligne 11 - page 8, ligne 14 tableau 1 revendications 1, 2, 4-9	1-30
		-/-

Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

\* Catégories spéciales de documents cités:

- \*A\* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- \*E\* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- \*L\* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- \*O\* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- \*P\* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

\*T\* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

\*X\* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

\*Y\* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

\*&\* document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

12 juillet 2002

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

23/07/2002

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale  
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl  
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Hallemeesch, A

**RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE**

Dép. Internationale No  
PCT/FR 02/00866

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	EP 0 518 647 A (ICI PLC) 16 décembre 1992 (1992-12-16) cité dans la demande revendications 1-5, 7, 10 page 3, ligne 19 - ligne 27 page 3, ligne 52 - ligne 56 page 6, ligne 16 - ligne 17 exemples 1, 2 ----	16, 17, 20-23, 28, 29
X	WO 00 49072 A (DU PONT) 24 aoÙt 2000 (2000-08-24) cité dans la demande revendications 1-9 page 5, ligne 9 - ligne 28 page 6, ligne 16 - ligne 22 page 23, ligne 19 -page 25, ligne 35 ----	1-3, 15-20, 24-29

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

De Internationale No  
PCT/FR 02/00866

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)		Date de publication
GB 1469710	A	06-04-1977	JP	943565 C	15-03-1979
			JP	50002698 A	11-01-1975
			JP	53020959 B	29-06-1978
			DE	2423197 A1	28-11-1974
			US	3936383 A	03-02-1976
WO 0040404	A	13-07-2000	AU	2020900 A	24-07-2000
			WO	0040404 A1	13-07-2000
EP 0518647	A	16-12-1992	AT	147089 T	15-01-1997
			AU	648673 B2	28-04-1994
			AU	1821392 A	17-12-1992
			BR	9202251 A	02-02-1993
			CA	2071058 A1	15-12-1992
			CN	1069988 A , B	17-03-1993
			DE	69216303 D1	13-02-1997
			DE	69216303 T2	15-05-1997
			DK	518647 T3	16-06-1997
			EP	0518647 A1	16-12-1992
			ES	2096722 T3	16-03-1997
			JP	3103847 B2	30-10-2000
			JP	5177782 A-	20-07-1993
			KR	202041 B1	15-06-1999
			US	5571614 A	05-11-1996
WO 0049072	A	24-08-2000	AU	4166900 A	04-09-2000
			BR	0009526 A	27-11-2001
			CN	1340076 T	13-03-2002
			EP	1157062 A1	28-11-2001
			NZ	514084 A	28-09-2001
			TR	200102387 T2	21-12-2001
			WO	0049072 A1	24-08-2000